



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0095745
(43) 공개일자 2020년08월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 237/40 (2006.01) *C07C 231/12* (2006.01)
C07C 237/46 (2006.01) *C08G 73/10* (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01)
 (52) CPC특허분류
C07C 237/40 (2013.01)
C07C 231/12 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2019-0013487
 (22) 출원일자 2019년02월01일
 심사청구일자 없음

(71) 출원인
주식회사 엘지화학
 서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
 (72) 발명자
성지연
 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
김경환
 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
송철준
 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
 (74) 대리인
김애라

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **디아민 화합물, 이를 이용한 폴리이미드 전구체 및 폴리이미드 필름**

(57) 요약

본 발명은 벤젠 고리기 3개가 연결된 구조인 p-Terphenyl구조의 양쪽에 관능기에 의해 연결된 벤젠 고리를 포함하며, 상기 벤젠 고리들이 다양한 치환기로 치환된 구조를 갖는 신규 디아민을 개시한다. 또한, 본 발명은 이러한 신규 디아민을 중합성분으로 포함함으로써, 향상된 물성을 갖는 폴리이미드 필름을 제공할 수 있다.

(52) CPC특허분류

C07C 237/46 (2013.01)

C08G 73/1003 (2013.01)

C08J 5/18 (2013.01)

C08J 2379/08 (2013.01)

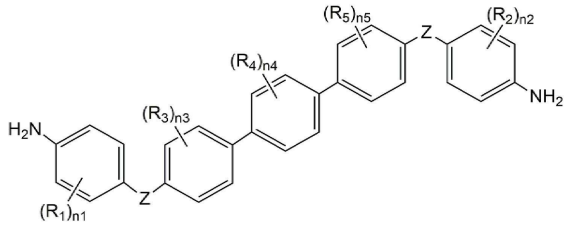
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1의 구조를 갖는 디아민:

[화학식 1]



상기 화학식 1에 있어서,

Z는 O, S, S-S, C(=O), -C(=O)O-, -OC(=O)-, CH(OH), S(=O)2, CR'R", -C(=O)NH-, -NHC(=O)- 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 관능기이며, 상기 R' 및 R"는 각각 독립적으로 수소원자, 탄소수 1 내지 10의 알킬기 및 탄소수 1 내지 10의 플루오로알킬기로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이고,

R₁ 내지 R₅는 각각 독립적으로 -F, -Cl, -Br 및 -I로부터 선택되는 할로젠 원자, 하이드록실기(-OH), 티올기(-SH), 니트로기(-NO₂), 시아노기(-CN), 탄소수 1 내지 10의 치환 또는 비치환의 알킬기, 탄소수 1 내지 4의 할로게노알콕시기, 탄소수 1 내지 10의 할로게노알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아틸기이고,

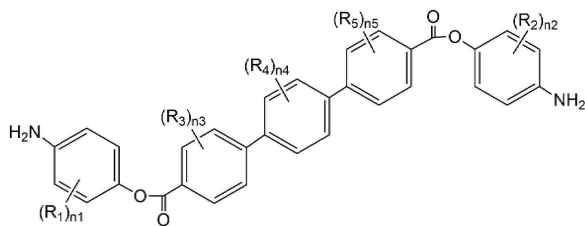
n₁ 내지 n₅는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이다.

청구항 2

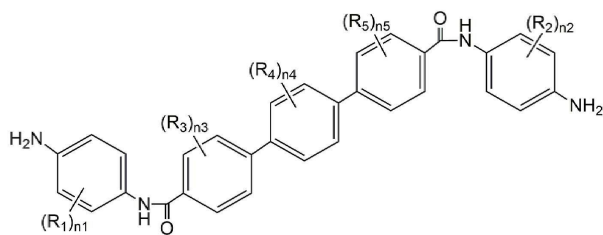
제1항에 있어서,

상기 화학식 1의 디아민이 하기 화학식 1-1 내지 1-4의 화합물 중에서 선택되는 것인 디아민:

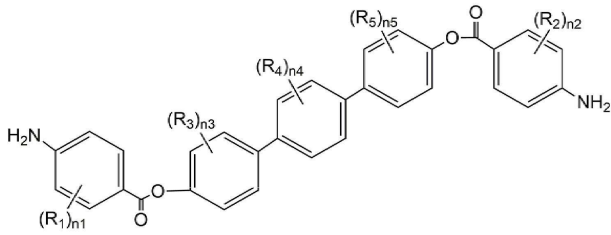
[화학식 1-1]



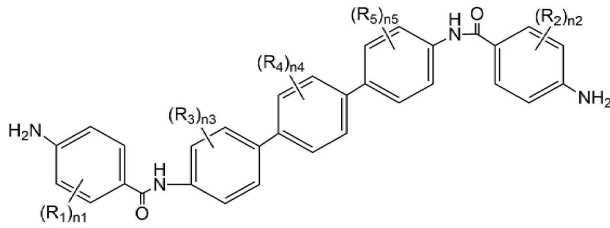
[화학식 1-2]



[화학식 1-3]



[화학식 1-4]



상기 화학식 1-1 내지 1-4에 있어서, R₁ 내지 R₅ 및 n₁ 내지 n₅의 정의는 화학식 1에 대해 정의된 것과 동일하다.

청구항 3

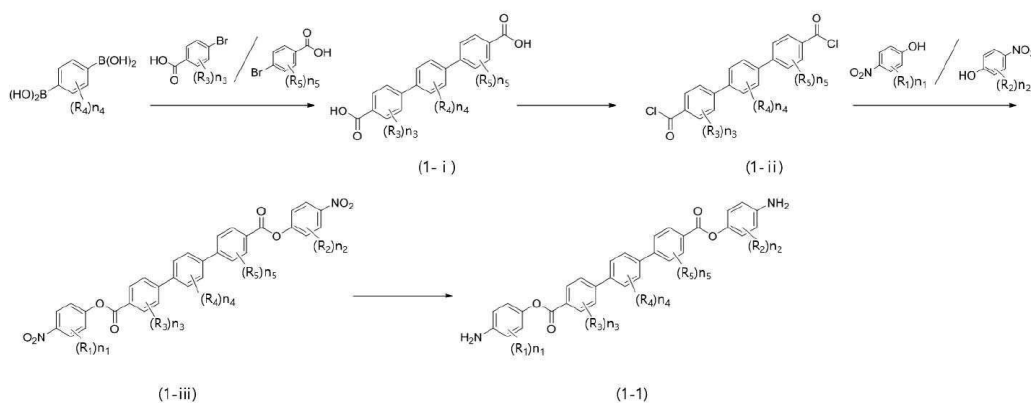
제1항에 있어서,

R₁ 내지 R₅는 각각 독립적으로 -F, -Cl, -Br 및 -I로부터 선택되는 할로겐 원자, 시아노기(-CN), 탄소수 1 내지 5의 알킬기, 탄소수 1 내지 4의 할로게노알콕시기, 탄소수 1 내지 5의 할로게노알킬기 중에서 선택되는 하나 이상인 디아민.

청구항 4

하기 반응식 1과 같은 반응으로 화학식 1-1의 디아민을 제조하는 방법:

[반응식 1]

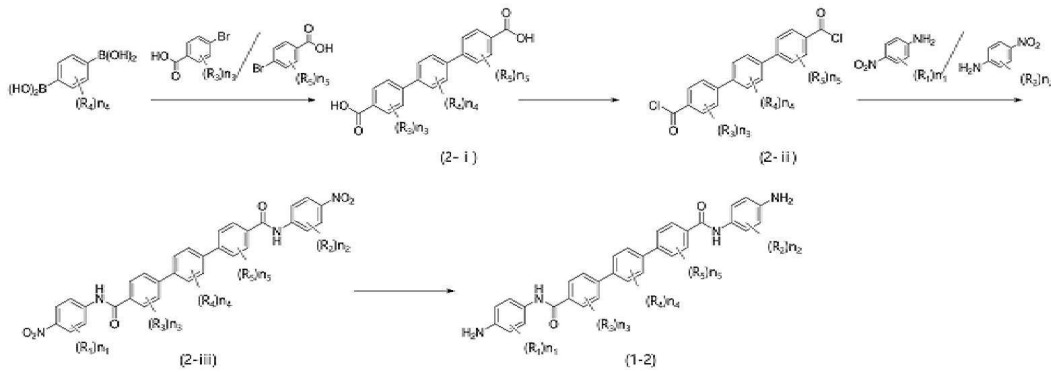


상기 반응식 1에 있어서, R₁ 내지 R₅ 및 n₁ 내지 n₅의 정의는 제1항에서 화학식 1에 대해 정의된 것과 동일하다.

청구항 5

하기 반응식 2과 같은 반응으로 화학식 1-2의 디아민을 제조하는 방법:

[반응식 2]

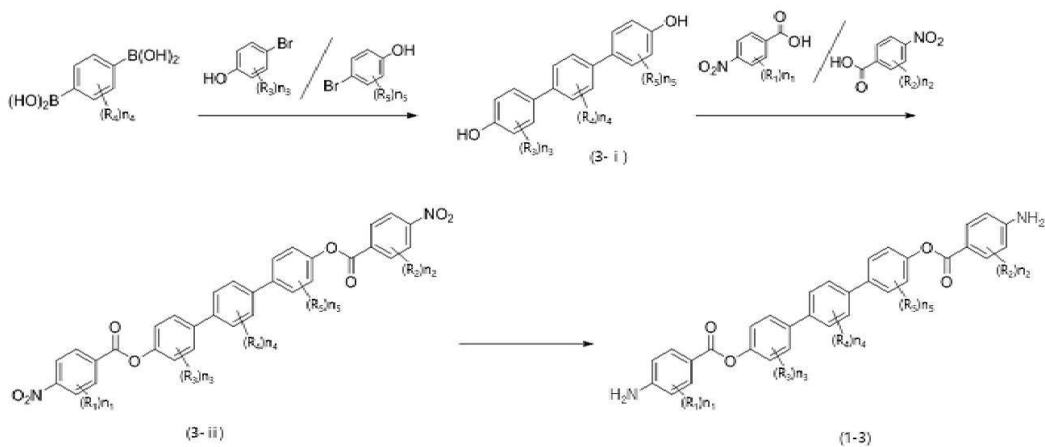


상기 반응식 2에 있어서, R₁ 내지 R₅ 및 n₁ 내지 n₅의 정의는 제1항에서 화학식 1에 대해 정의된 것과 동일하다.

청구항 6

하기 반응식 3과 같은 반응으로 화학식 1-3의 디아민을 제조하는 방법:

[반응식 3]

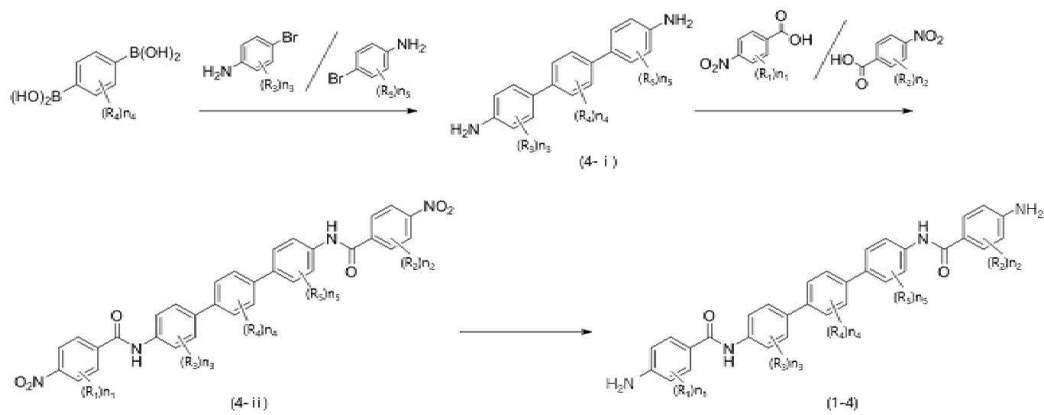


상기 반응식 3에 있어서, R₁ 내지 R₅ 및 n₁ 내지 n₅의 정의는 제1항에서 화학식 1에 대해 정의된 것과 동일하다.

청구항 7

하기 반응식 4과 같은 반응으로 하기 화학식 1-4의 디아민을 제조하는 방법:

[반응식 4]



상기 반응식 4에 있어서, R_1 내지 R_5 및 n_1 내지 n_5 의 정의는 제1항에서 화학식 1에 대해 정의된 것과 동일하다.

청구항 8

1종 이상의 디아민 및 1종 이상의 산이무수물을 포함하는 중합성분을 중합시켜 얻어지는 폴리이미드 전구체로서,

상기 디아민이 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항의 디아민을 포함하는 것인 폴리이미드 전구체.

청구항 9

제8항에 따른 폴리이미드 전구체를 이용하여 제조된 폴리이미드 필름.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 폴리이미드 필름은 면방향 굴절률이 1.73 이상이고, 두께 방향 굴절률이 1.53 이상인 폴리이미드 필름.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 폴리이미드 필름은 열팽창계수(CTE)가 12 ppm/°C 이하인 폴리이미드 필름.

청구항 12

제9항에 따른 폴리이미드 필름을 기판으로 포함하는 플렉서블 디바이스.

청구항 13

제8항에 따른 상기 폴리이미드 전구체를 포함하는 폴리이미드 전구체 조성물을 캐리어 기판 상에 도포하는 단계; 및

상기 폴리이미드 전구체 조성물을 가열 및 경화하는 단계를 포함하는 폴리이미드 필름 제조 방법.

청구항 14

제8항의 폴리이미드 전구체를 포함하는 폴리이미드 전구체 조성물을 캐리어 기판 상에 도포하는 단계;

상기 폴리이미드 전구체 조성물을 가열하여 폴리아미산을 이미드화함으로써 폴리이미드 필름을 형성하는 단계;

상기 폴리이미드 필름 상에 소자를 형성하는 단계; 및

상기 소자가 형성된 폴리이미드 필름을 상기 캐리어 기판으로부터 박리하는 단계를 포함하는 플렉서블 디바이스의 제조공정.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 제조공정이 LTPS(저온 폴리실리콘) 공정, ITO 공정 또는 Oxide 공정을 포함하는 것인 플렉서블 디바이스의 제조공정.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 신규 디아민 화합물, 이를 이용한 폴리이미드 전구체 및 폴리이미드 필름 에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 디스플레이 분야에서 제품의 경량화 및 소형화가 중요시 되고 있으며, 현재 사용되고 있는 유리 기판의 경우 무겁고 잘 깨지며 연속공정이 어렵다는 한계가 있기 때문에 유리 기판을 대체하여 가볍고 유연하며 연속공정이 가능한 장점을 갖는 플라스틱 기판을 핸드폰, 노트북, PDA 등에 적용하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.

[0003] 특히, 폴리이미드(PI) 수지는 합성이 용이하고 박막형 필름을 만들 수 있으며 경화를 위한 가교기가 필요 없는 장점을 가지고 있어, 최근에 전자 제품의 경량 및 정밀화 현상으로 LCD, PDP 등 반도체 재료에 집적화 소재로 많이 적용되고 있으며, PI를 가볍고 유연한 성질을 지니는 플렉시블 디스플레이 기판(flexible plastic display board)에 사용하려는 많은 연구가 진행되고 있다.

[0004] 상기 폴리이미드 수지를 필름화하여 제조한 것이 폴리이미드(PI) 필름이며, 일반적으로 폴리이미드 필름은 방향족 다이안하이드라이드와 방향족 디아민 또는 방향족 디이소시아네이트를 용액 중합하여 폴리이미드산 유도체 용액을 제조한 후, 이를 실리콘 웨이퍼나 유리 등에 코팅하고 열처리에 의해 경화시키는 방법으로 제조된다.

[0005] 고온 공정을 수반하는 플렉서블 디바이스는 고온에서의 내열성이 요구되는데, 특히 LTPS(low temperature polysilicon) 공정을 사용하는 OLED(organic light emitting diode) 디바이스의 경우 공정온도가 500℃에 근접하기도 한다. 그러나 이러한 온도에서는 내열성이 우수한 폴리이미드라 하더라도 가수분해에 의한 열분해가 일어나기 쉽다. 따라서, 플렉시블 디바이스 제조를 위해서는 고온공정에서도 가수분해에 의한 열분해가 일어나지 않는 우수한 내화학적 및 저장안정성을 나타낼 수 있는 폴리이미드 필름의 개발이 필요하다.

[0006] 또한, 방향족 폴리이미드는 자외선 - 가시광선 영역에서 강한 흡광도를 갖는 방향족 폴리이미드는 옅은 황색에서 진한 갈색의 강한 착색이 나타나는데 이는 투명성 및 무색 특성이 기본 요구 사항인 광전자 영역(optoelectronics area)에서의 광범위한 적용을 제한한다. 방향족 폴리이미드 수지에서 착색이 나타나는 이유는 고분자 주쇄에서 교대 전자 도너(dianhydride)와 전자 억셉터(diamine) 사이 및 내부 분자 간 전하 전달 복합체(CT-complexes)를 형성하기 때문이다.

[0007] 이러한 문제를 해결하기 위해, 높은 유리전이온도(Tg)를 가지며 광학적으로 투명한 PI 필름의 개발을 위해, 기능기 도입, 부피가 큰 부착 펜던트 기, 플루오르화된 기능기 등을 고분자 주쇄로의 도입하거나, 유연한 단위 (-S-, -O-, -CH₂- 등)의 도입하는 방법들이 연구되어 왔다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 물성이 향상된 폴리이미드를 제조할 수 있는 신규 디아민을 제공하는 것이다.

[0009] 본 발명이 해결하고자 하는 다른 과제는 물성이 개선된 폴리이미드 필름을 제조하기 위한 폴리이미드 전구체를 제공하는 것이다.

[0010] 본 발명이 해결하고자 하는 다른 과제는 상기 폴리이미드 전구체를 이용하는 폴리이미드 필름을 제공하는 것이

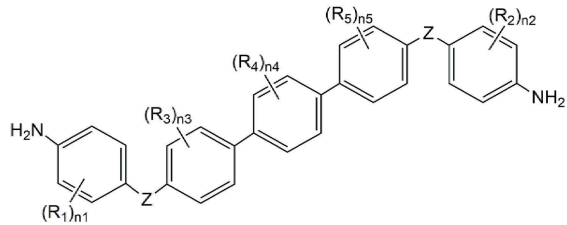
다.

[0011] 또한, 본 발명은, 상기 폴리이미드 필름을 포함하는 플렉서블 디바이스 및 그 제조공정을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명의 과제를 해결하기 위해, 하기 화학식 1의 구조를 갖는 디아민을 제공한다.

[0013] [화학식 1]



[0014]

상기 화학식 1에 있어서,

[0015]

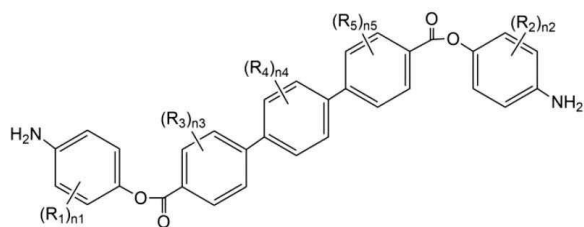
[0016] Z는 O, S, S-S, C(=O), -C(=O)O-, -OC(=O)-CH(OH), S(=O)₂, CR'R'', -C(=O)NH-, -NHC(=O)- 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 관능기이며, 상기 R' 및 R''는 각각 독립적으로 수소원자, 탄소수 1 내지 10의 알킬기 및 탄소수 1 내지 10의 플루오로알킬기로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이고,

[0017] R₁ 내지 R₅는 각각 독립적으로 -F, -Cl, -Br 및 -I로부터 선택되는 할로겐 원자, 하이드록실기(-OH), 티올기(-SH), 니트로기(-NO₂), 시아노기(-CN), 탄소수 1 내지 10의 치환 또는 비치환의 알킬기, 탄소수 1 내지 4의 할로게노알킬기, 탄소수 1 내지 10의 할로게노알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아틸기이고,

[0018] n₁ 내지 n₅는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이다.

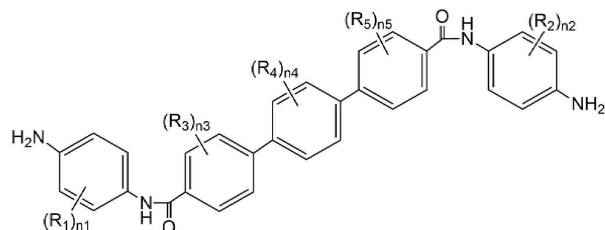
[0019] 일 실시예에 따르면, 상기 화학식 1의 디아민이 하기 화학식 1-1 내지 1-4의 화합물 중에서 선택되는 것일 수 있다.

[0020] [화학식 1-1]



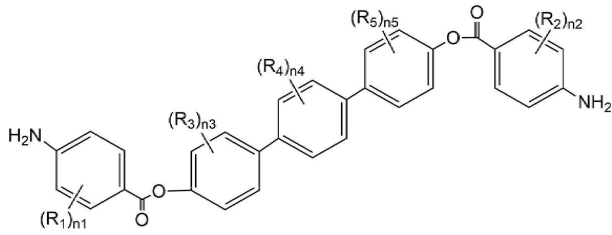
[0021]

[0022] [화학식 1-2]



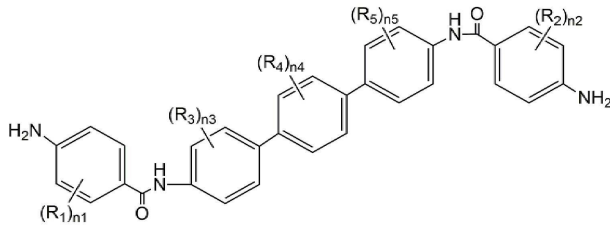
[0023]

[0024] [화학식 1-3]



[0025]

[0026] [화학식 1-4]



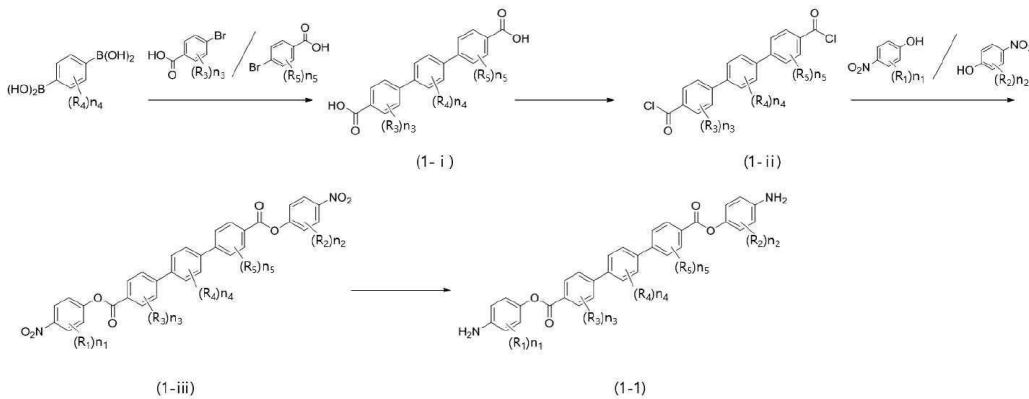
[0027]

[0028] 상기 화학식 1-1 내지 1-4에 있어서, R₁ 내지 R₅ 및 n₁ 내지 n₅의 정의는 화학식 1과 동일하다.

[0029] 일 실시예에 따르면, R₁ 내지 R₅는 각각 독립적으로 -F, -Cl, -Br 및 -I로부터 선택되는 할로겐 원자, 시아노기 (-CN), 탄소수 1 내지 5의 알킬기, 탄소수 1 내지 4의 할로게노알콕시기, 탄소수 1 내지 5의 할로게노알킬기 중에서 선택되는 것일 수 있다.

[0030] 일 실시예에 따르면, 상기 화학식 1-1의 디아민은 하기 반응식 1과 같은 반응으로 제조될 수 있다.

[0031] [반응식 1]

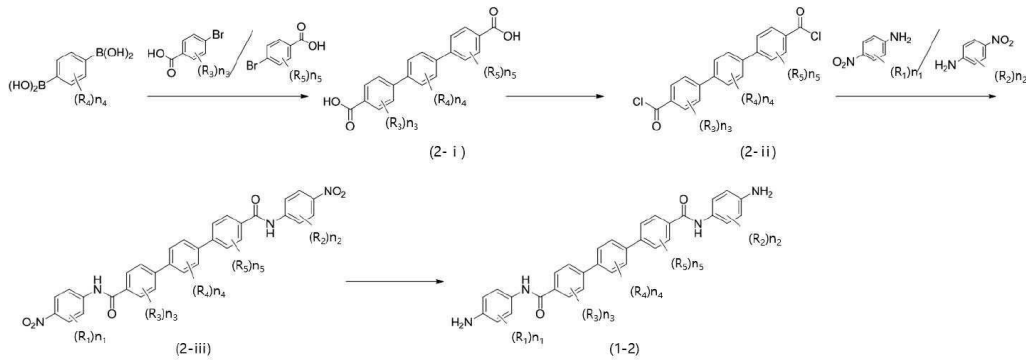


[0032]

[0033] 상기 반응식 1에 있어서, R₁ 내지 R₅ 및 n₁ 내지 n₅의 정의는 화학식 1과 동일하다.

[0034] 일 실시예에 따르면, 상기 화학식 1-2의 디아민은 하기 반응식 2와 같은 반응으로 제조될 수 있다.

[0035] [반응식 2]

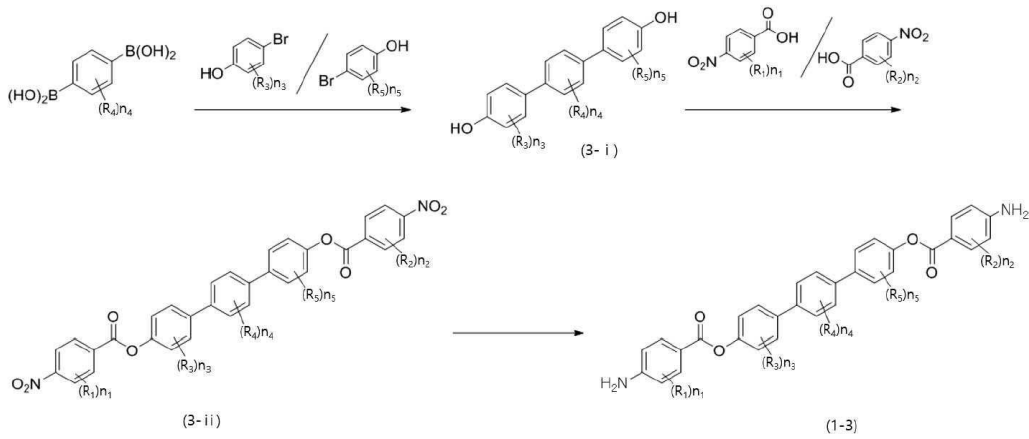


[0036] 상기 반응식 2에 있어서, R₁ 내지 R₅ 및 n₁ 내지 n₅의 정의는 화학식 1과 동일하다.

[0037]

[0038] 일 실시예에 따르면, 상기 화학식 1-3의 디아민이 하기 반응식 3과 같은 반응으로 제조될 수 있다.

[0039] [반응식 3]

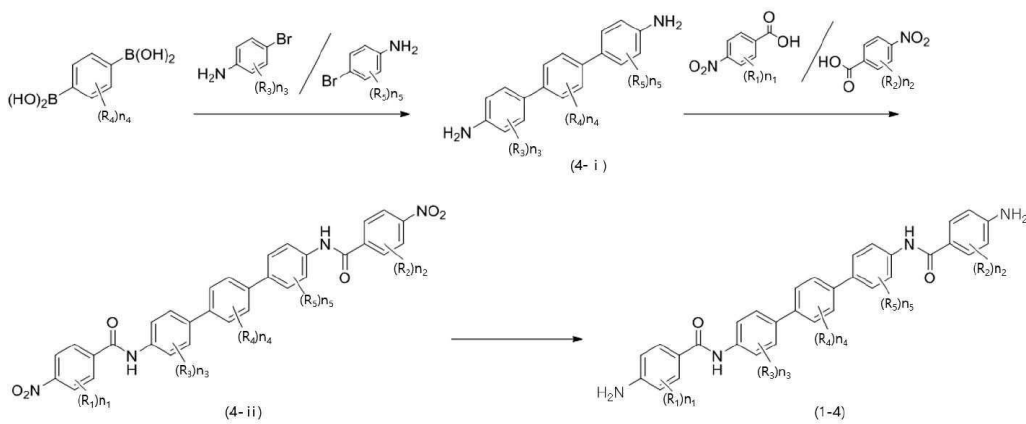


[0040] 상기 반응식 3에 있어서, R₁ 내지 R₅ 및 n₁ 내지 n₅의 정의는 화학식 1과 동일하다.

[0041]

[0042] 일 실시예에 따르면, 상기 화학식 1-4의 디아민이 하기 반응식 4와 같은 반응으로 제조될 수 있다.

[0043] [반응식 4]



[0044] 상기 반응식 4에 있어서, R₁ 내지 R₅ 및 n₁ 내지 n₅의 정의는 화학식 1과 동일하다.

[0045]

- [0046] 본 발명의 다른 과제를 해결하기 위해,
- [0047] 1종 이상의 디아민 및 1종 이상의 산이무수물을 포함하는 중합성분을 중합시켜 얻어지는 폴리이미드 전구체로서,
- [0048] 상기 디아민이 상기 신규 디아민을 포함하는 것인 폴리이미드 전구체를 제공한다.
- [0049] 본 발명은 또한, 폴리이미드 전구체를 이용하여 제조된 폴리이미드 필름을 제공한다.
- [0050] 일 실시예에 따르면, 상기 폴리이미드 필름은,
- [0051] 상기 폴리이미드 전구체를 포함하는 폴리이미드 전구체 조성물을 캐리어 기판 상에 도포하는 단계; 및
- [0052] 상기 폴리이미드 전구체 조성물을 가열 및 경화하는 단계를 포함하는 방법으로 제조되는 것일 수 있다.
- [0053] 일 실시예에 따르면, 면방향 굴절률이 1.73 이상이고, 두께 방향 굴절률이 1.53 이상일 수 있다.
- [0054] 일 실시예에 따르면, 열팽창계수(CTE)가 12 ppm/°C 이하일 수 있다.
- [0055] 본 발명은 또한, 폴리이미드 필름을 기판으로 포함하는 플렉서블 디바이스를 제공한다.
- [0056] 본 발명은 또한,
- [0057] 상기 폴리이미드 전구체를 포함하는 폴리이미드 전구체 조성물을 캐리어 기판 상에 도포하는 단계;
- [0058] 상기 폴리이미드 전구체 조성물을 가열하여 폴리아미산을 이미드화함으로써 폴리이미드 필름을 형성하는 단계;
- [0059] 상기 폴리이미드 필름 상에 소자를 형성하는 단계; 및
- [0060] 상기 소자가 형성된 폴리이미드 필름을 상기 캐리어 기판으로부터 박리하는 단계를 포함하는 플렉서블 디바이스의 제조공정을 제공한다.
- [0061] 일 실시예에 따르면, 상기 제조공정이 LTPS(저온 폴리실리콘) 공정, ITO 공정 또는 Oxide 공정을 포함하는 것일 수 있다.

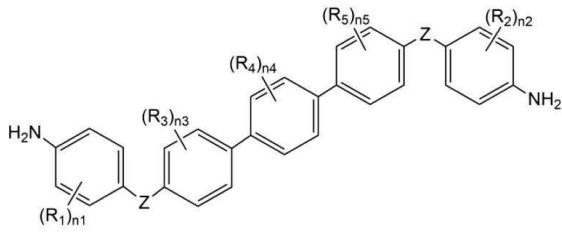
발명의 효과

- [0062] 본 발명은 벤젠 고리 3개가 연결된 구조인 p-Terphenyl구조의 양쪽에 관능기에 의해 연결된 벤젠 고리를 포함하며, 상기 벤젠 고리들이 다양한 치환기로 치환된 구조를 갖는 신규 디아민을 개시한다.
- [0063] 또한, 본 발명은 이러한 신규 디아민을 중합성분으로 포함함으로써, 향상된 물성을 갖는 폴리이미드 필름을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0064] 본 발명은 다양한 변환을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변환, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.
- [0065] 본 명세서에서 모든 화합물 또는 유기기는 특별한 언급이 없는 한 치환되거나 비치환된 것일 수 있다. 여기서, '치환된'이란 화합물 또는 유기기에 포함된 적어도 하나의 수소가 할로겐 원자, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 할로젠화알킬기, 탄소수 3 내지 30의 사이클로알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 하이드록시기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 카르복실산기, 알데히드기, 에폭시기, 시아노기, 니트로기, 아미노기, 술폰산기 및 이들의 유도체로 이루어진 군에서 선택되는 치환기로 대체된 것을 의미한다.
- [0066] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 디아민을 제공한다.

[0067] [화학식 1]



[0068]

[0069] 상기 화학식 1에 있어서,

[0070] Z는 O, S, S-S, C(=O), -C(=O)O-, -OC(=O)-CH(OH), S(=O)₂, CR'R'', -C(=O)NH-, -NHC(=O)- 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 관능기이며, 상기 R' 및 R''는 각각 독립적으로 수소원자, 탄소수 1 내지 10의 알킬기 및 탄소수 1 내지 10의 플루오로알킬기로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이고,

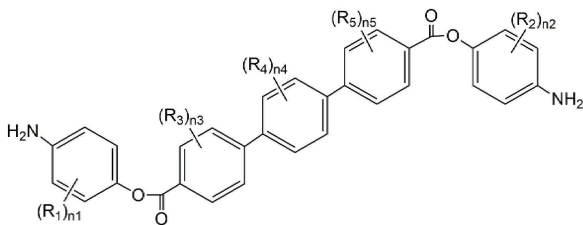
[0071] R₁ 내지 R₅는 각각 독립적으로 -F, -Cl, -Br 및 -I로부터 선택되는 할로젠 원자, 하이드록실기(-OH), 티올기(-SH), 니트로기(-NO₂), 시아노기(-CN), 탄소수 1 내지 10의 치환 또는 비치환의 알킬기, 탄소수 1 내지 4의 할로게노알콕시기, 탄소수 1 내지 10의 할로게노알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기이다.

[0072] 바람직하게는, R₁ 내지 R₅는 각각 독립적으로 -F, -Cl, -Br 및 -I로부터 선택되는 할로젠 원자, 시아노기(-CN), 탄소수 1 내지 5의 알킬기, 탄소수 1 내지 4의 할로게노알콕시기, 탄소수 1 내지 5의 할로게노알킬기 중에서 선택되는 하나 이상일 수 있고,

[0073] n₁ 내지 n₅는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이다.

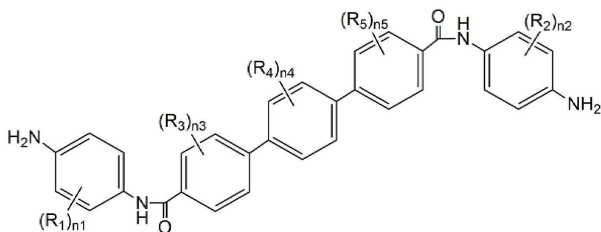
[0074] 일 실시예에 따르면, 상기 화학식 1의 디아민이 하기 화학식 1-1 내지 1-4의 화합물 중에서 선택되는 것일 수 있다.

[0075] [화학식 1-1]



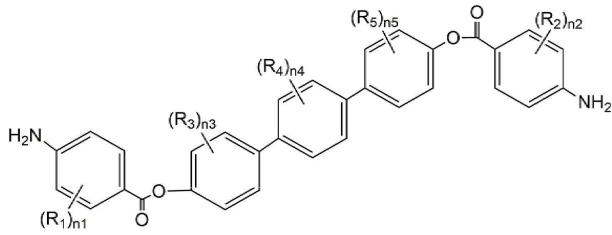
[0076]

[0077] [화학식 1-2]



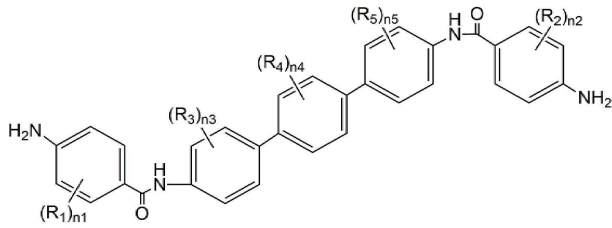
[0078]

[0079] [화학식 1-3]



[0080]

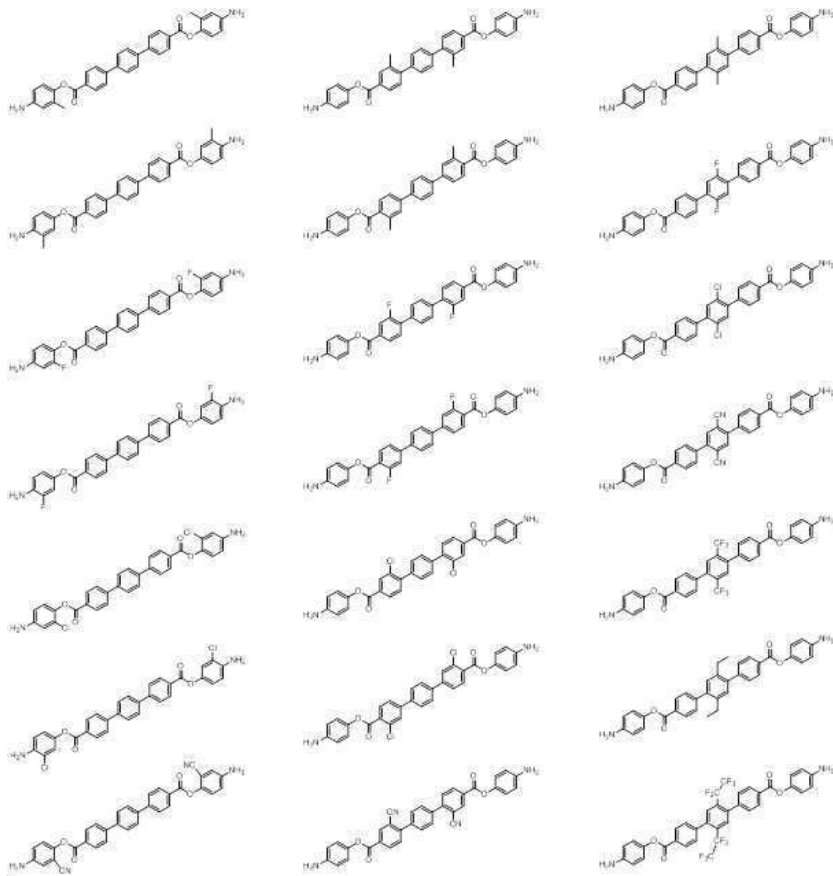
[0081] [화학식 1-4]



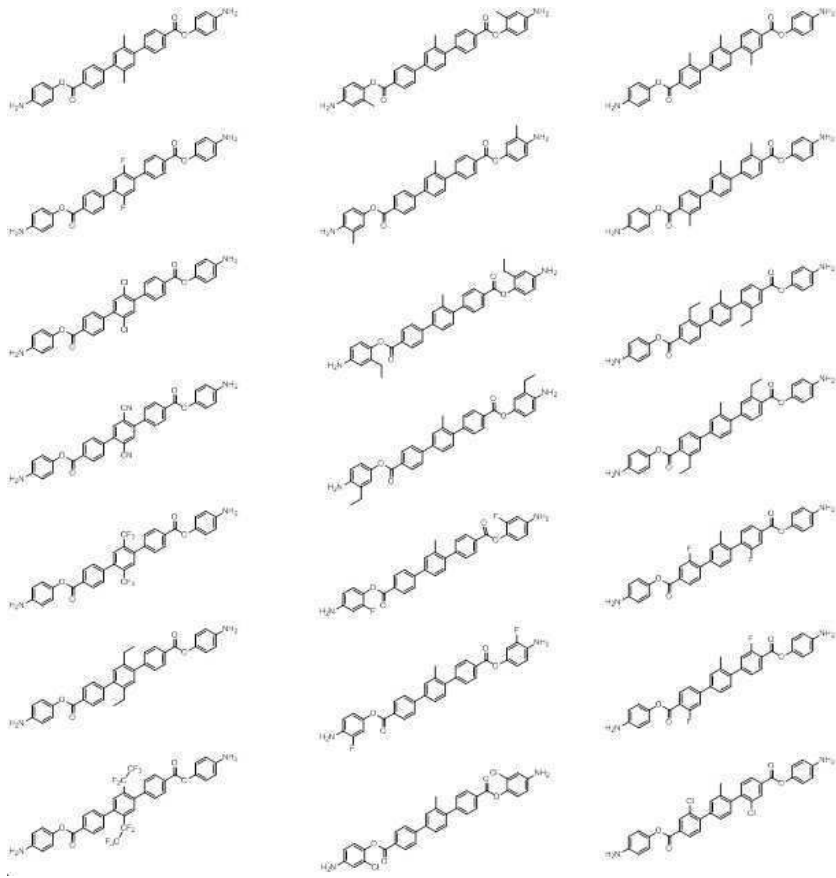
[0082]

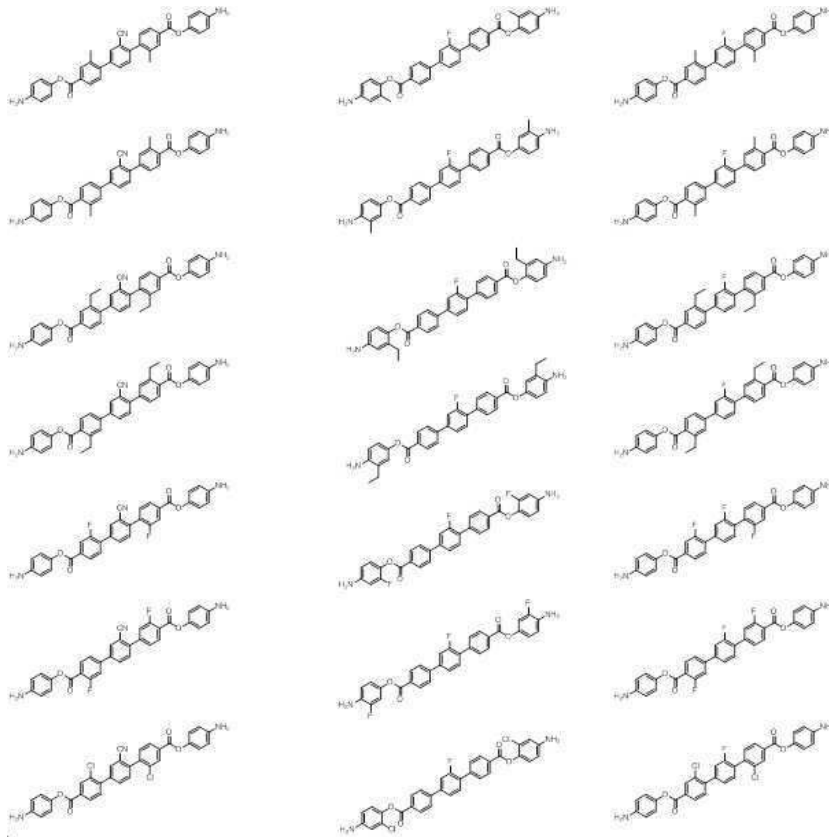
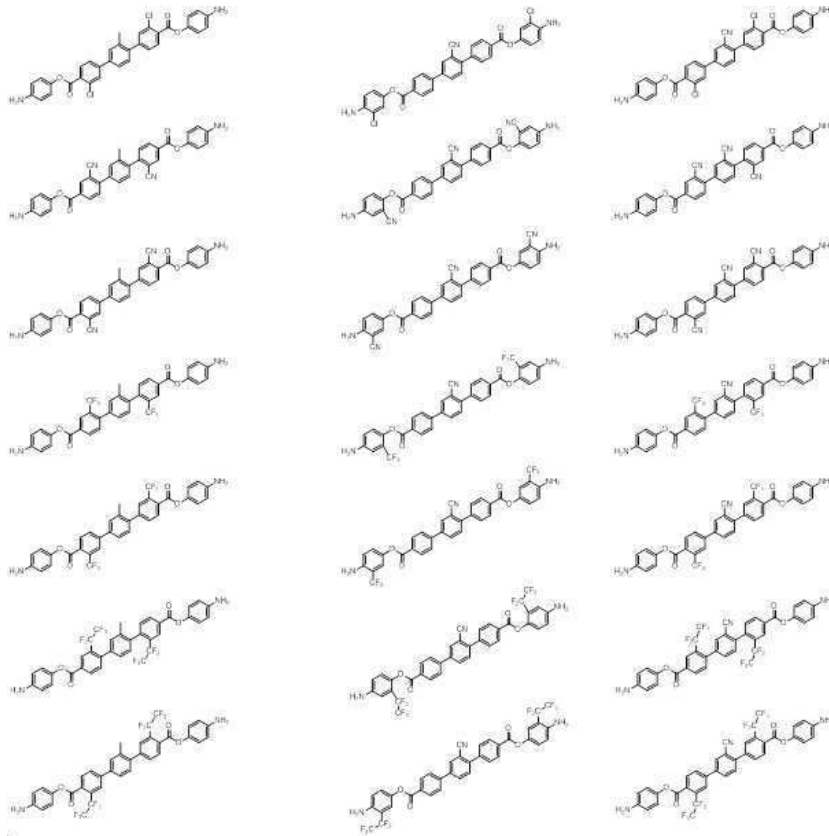
[0083] 상기 화학식 1-1 내지 1-4에 있어서, R₁ 내지 R₅ 및 n₁ 내지 n₅의 정의는 화학식 1과 동일하다.

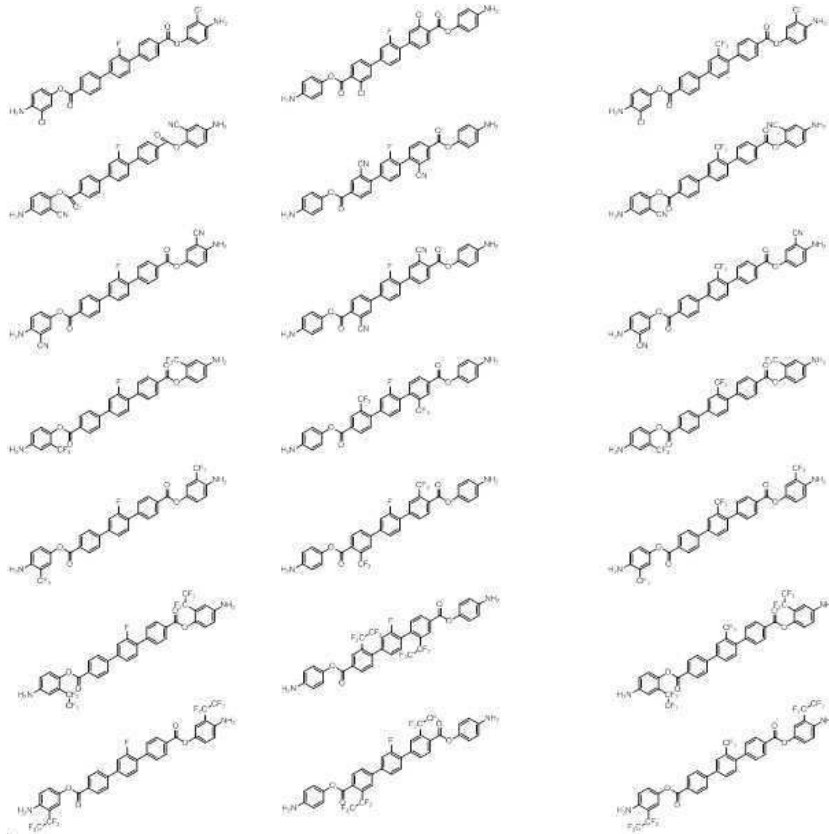
[0084] 일 실시예에 따르면, 상기 화학식 1-1의 화합물은 하기 화합물 중에서 선택되는 것일 수 있다.

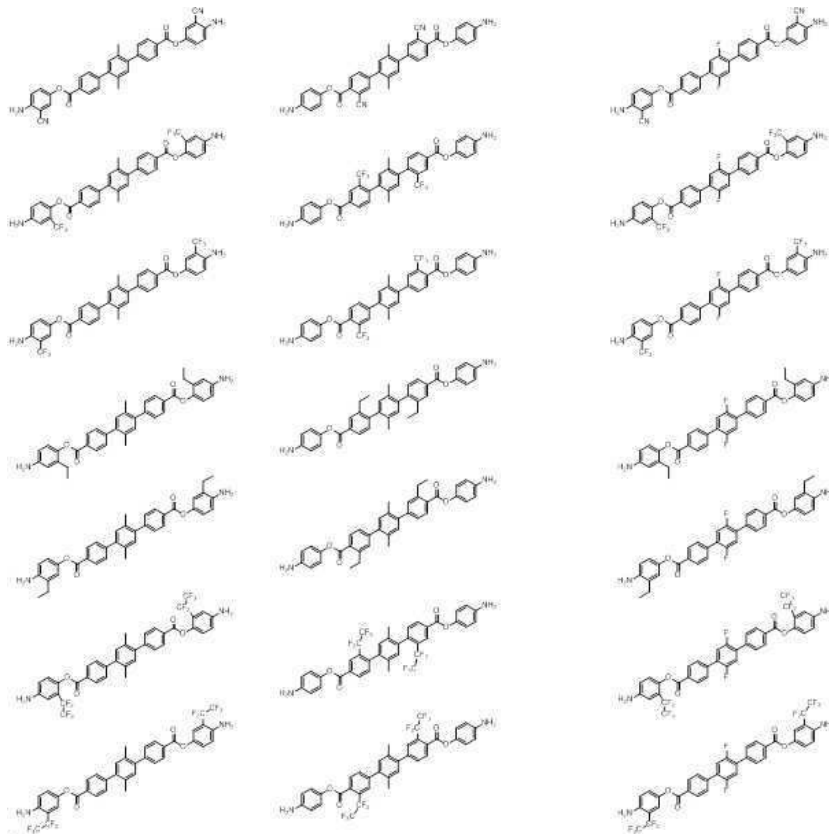
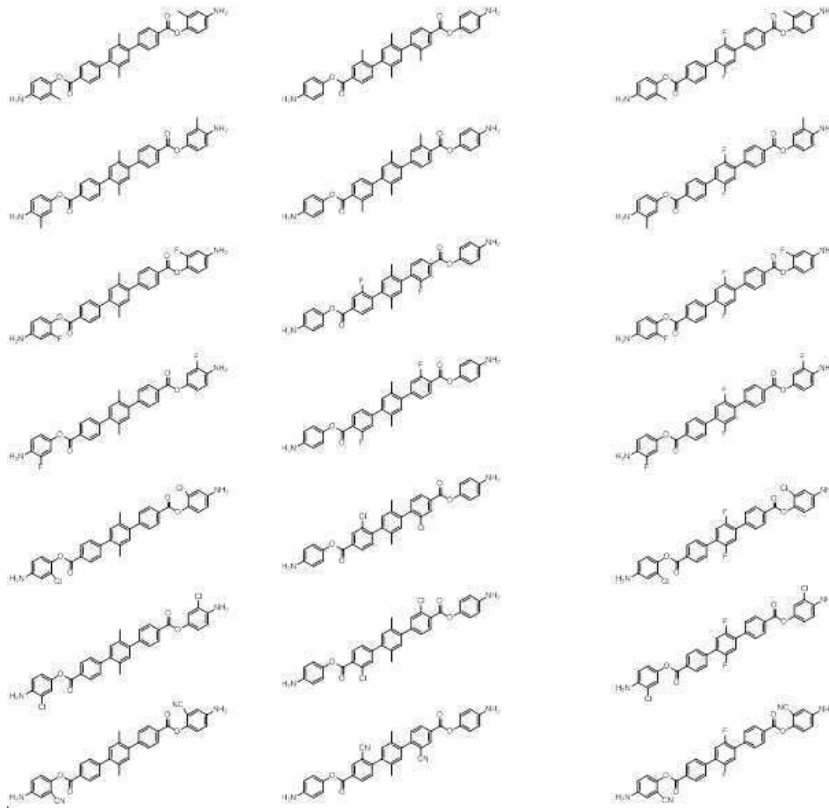


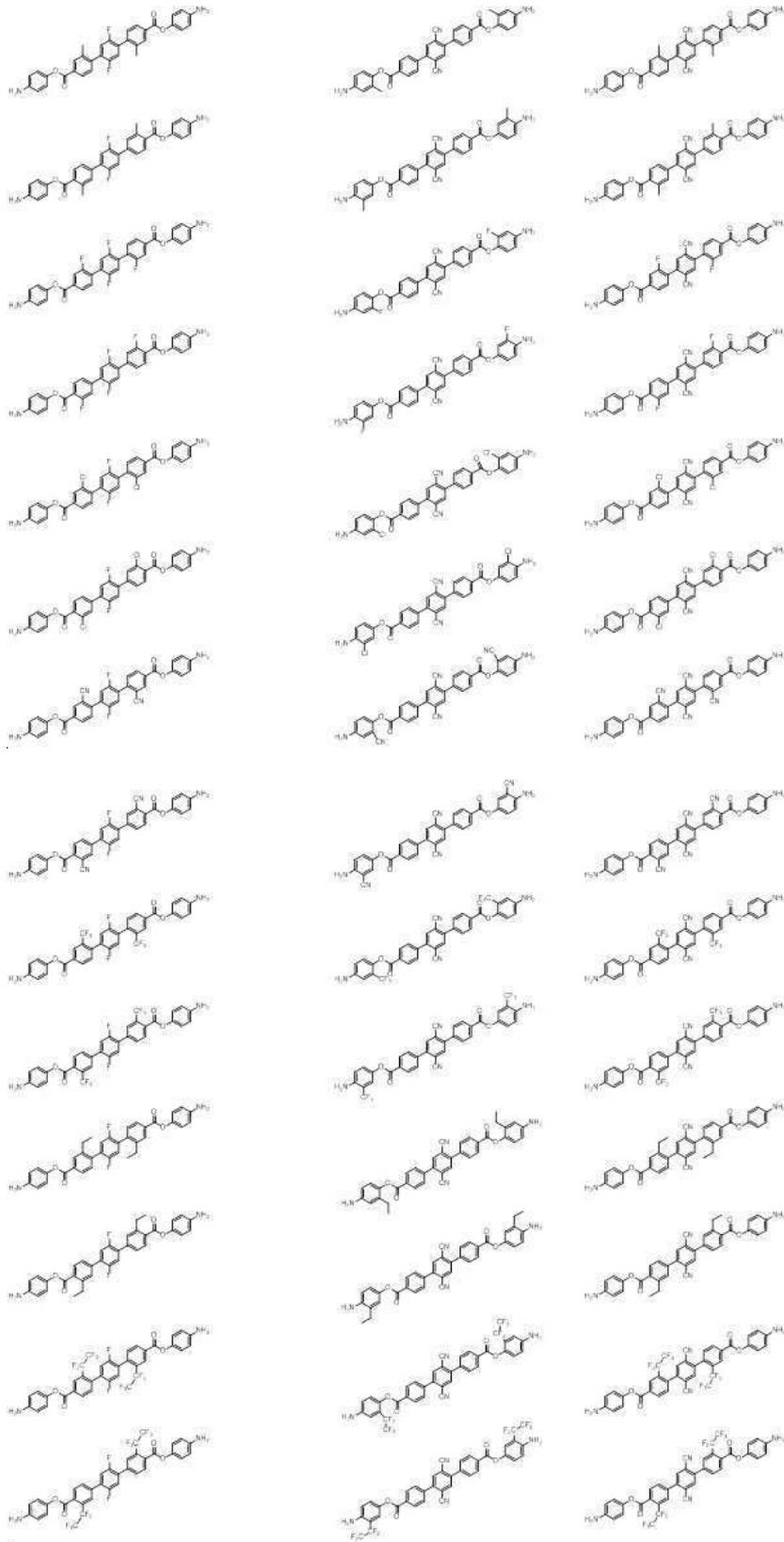
[0085]









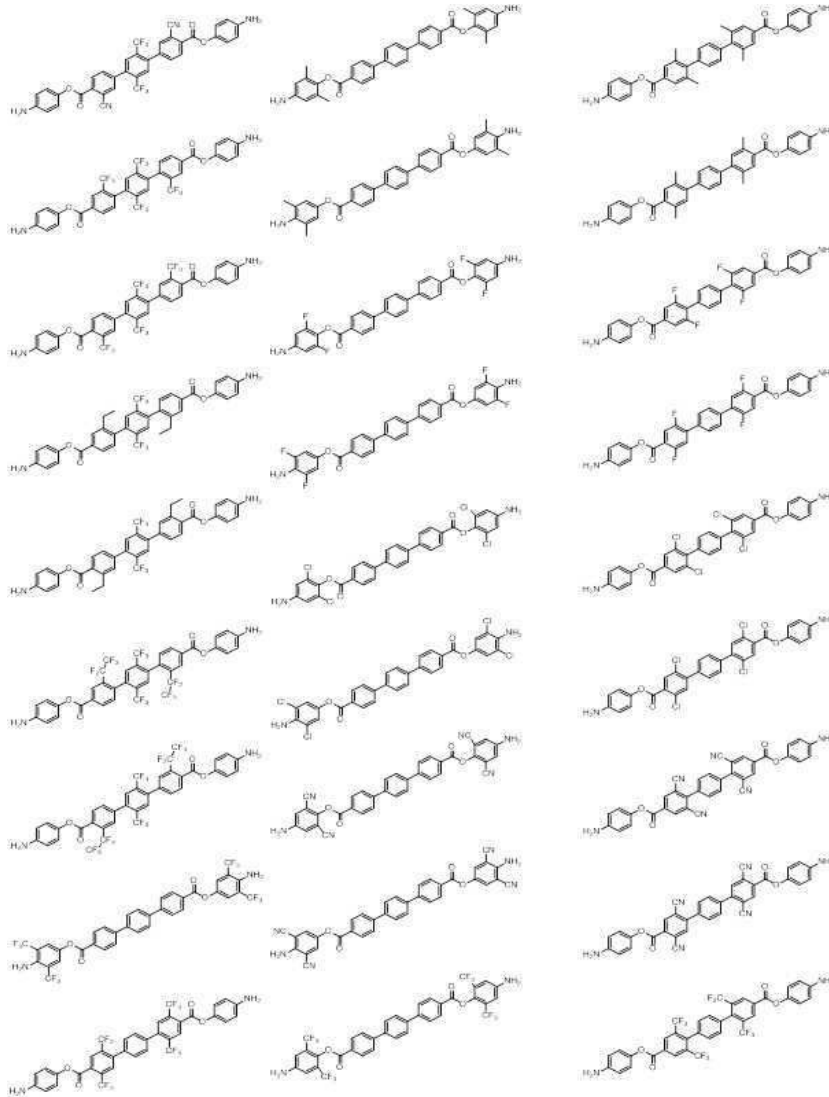


[0094]

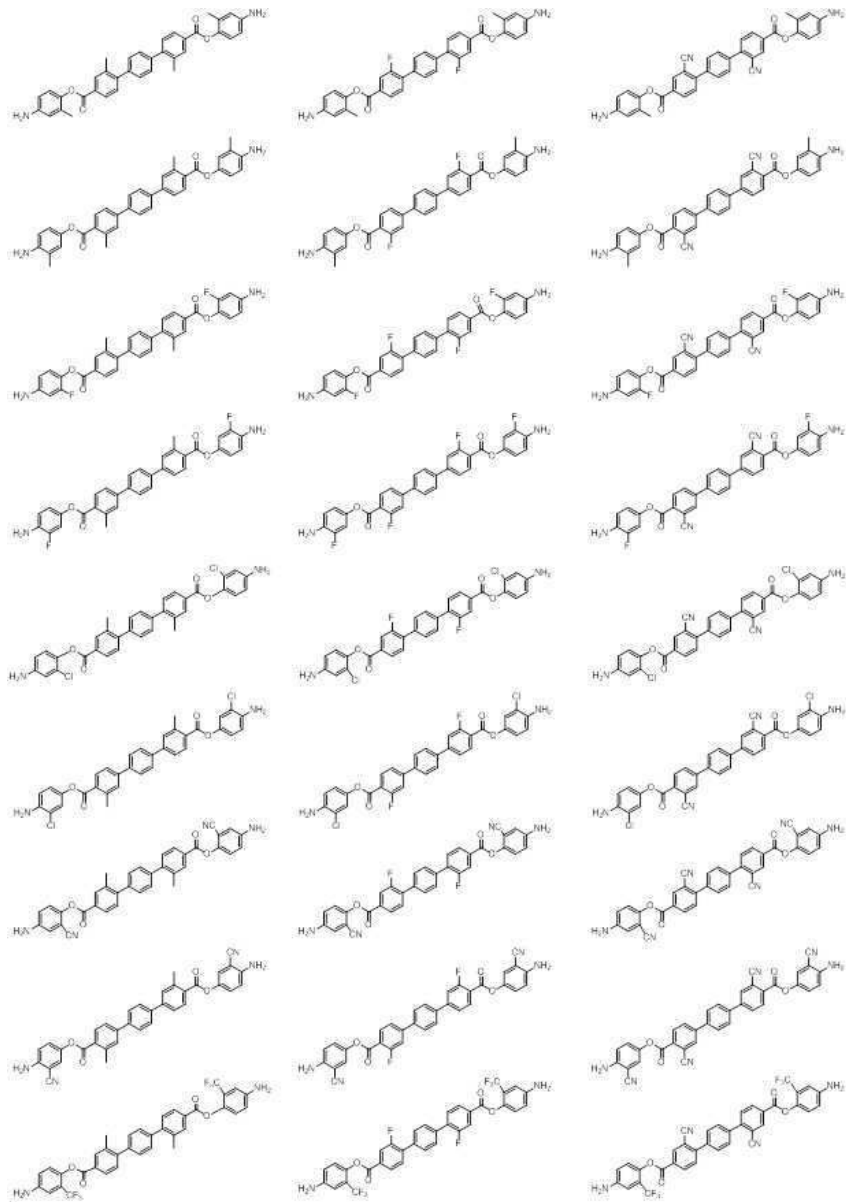
[0095]



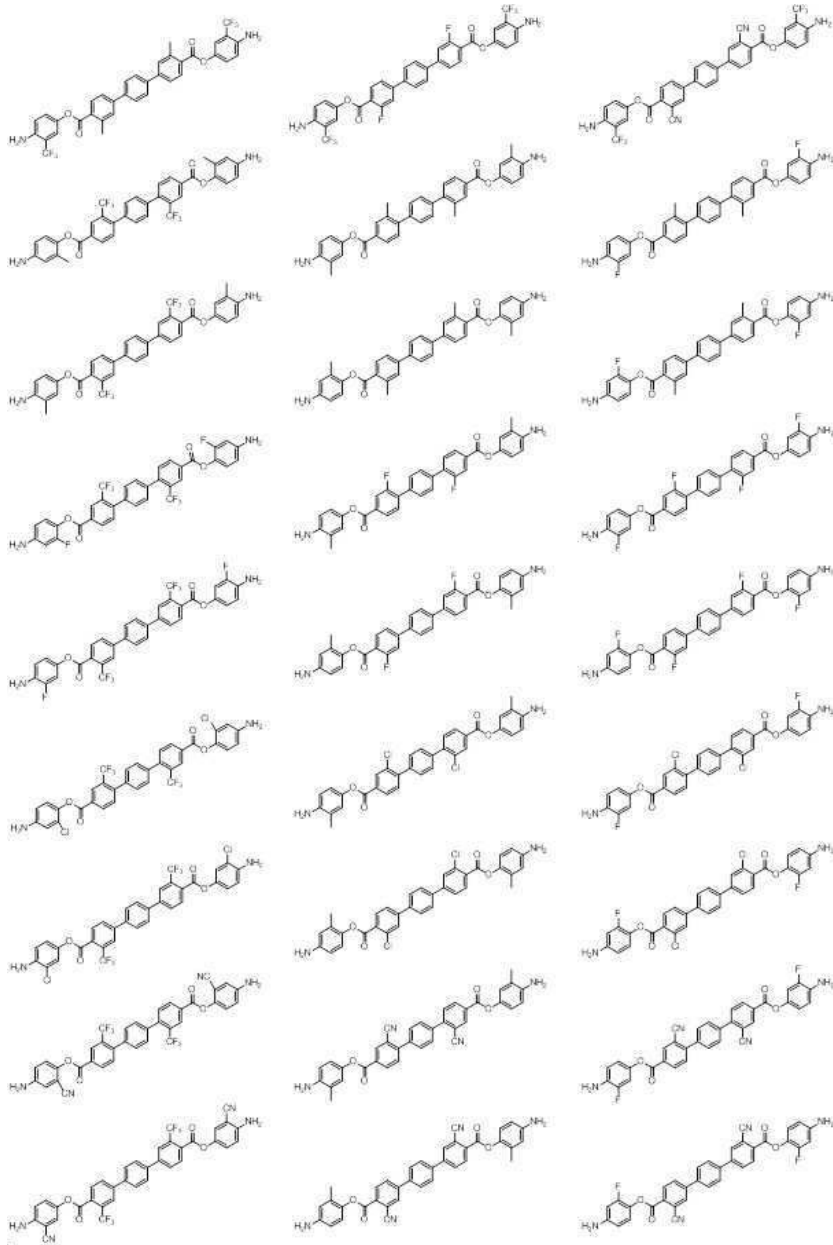
[0096]



[0097]



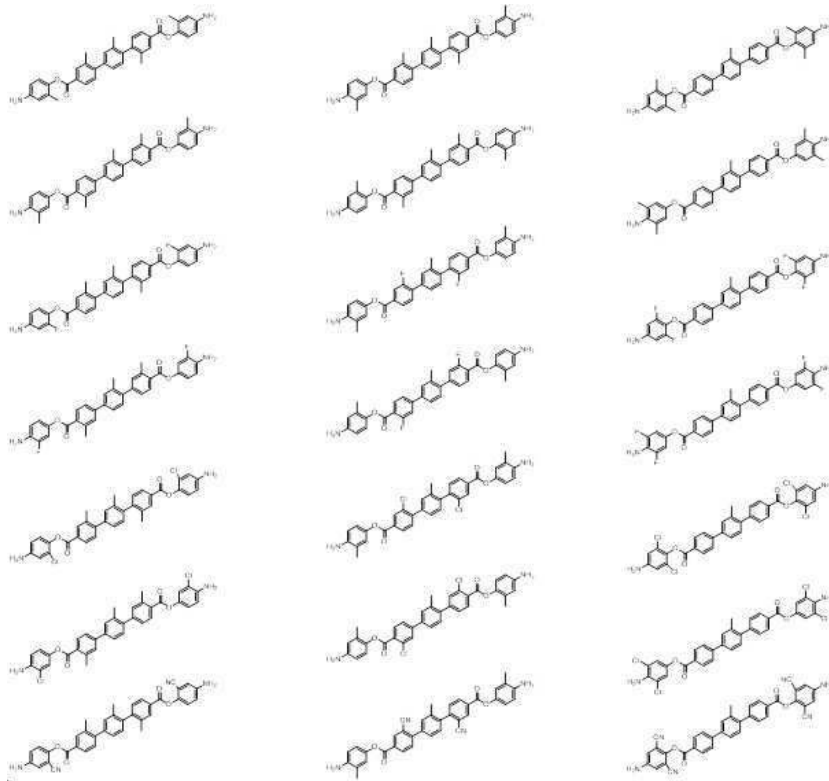
[0098]



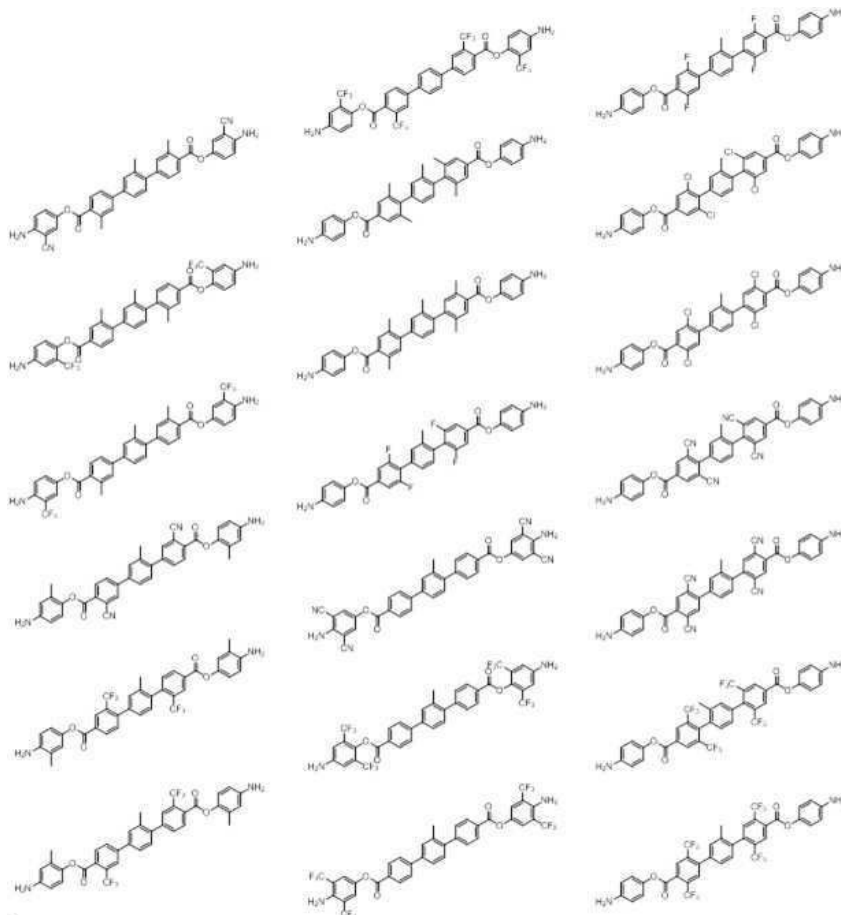
[0099]



[0100]

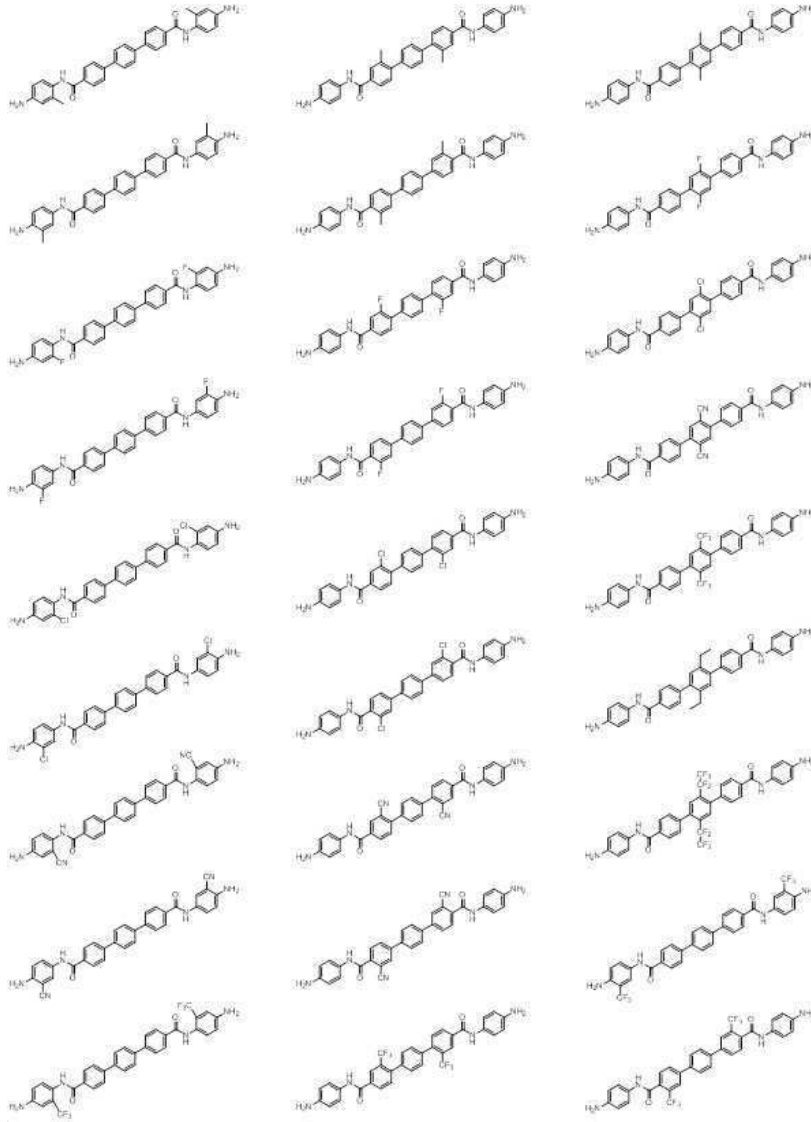


[0101]



[0102]

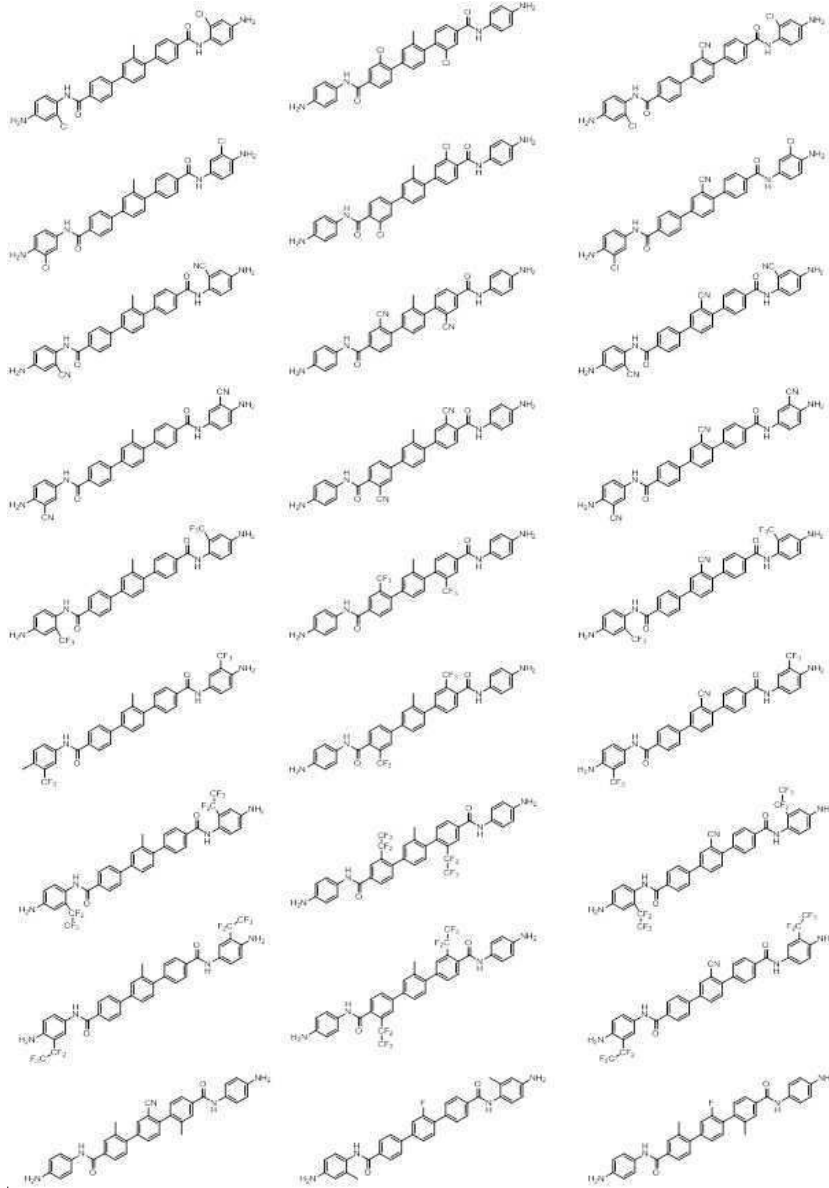
[0103] 일 실시예에 따르면, 상기 화학식 1-2의 화합물은 하기 화합물 중에서 선택되는 것일 수 있다.



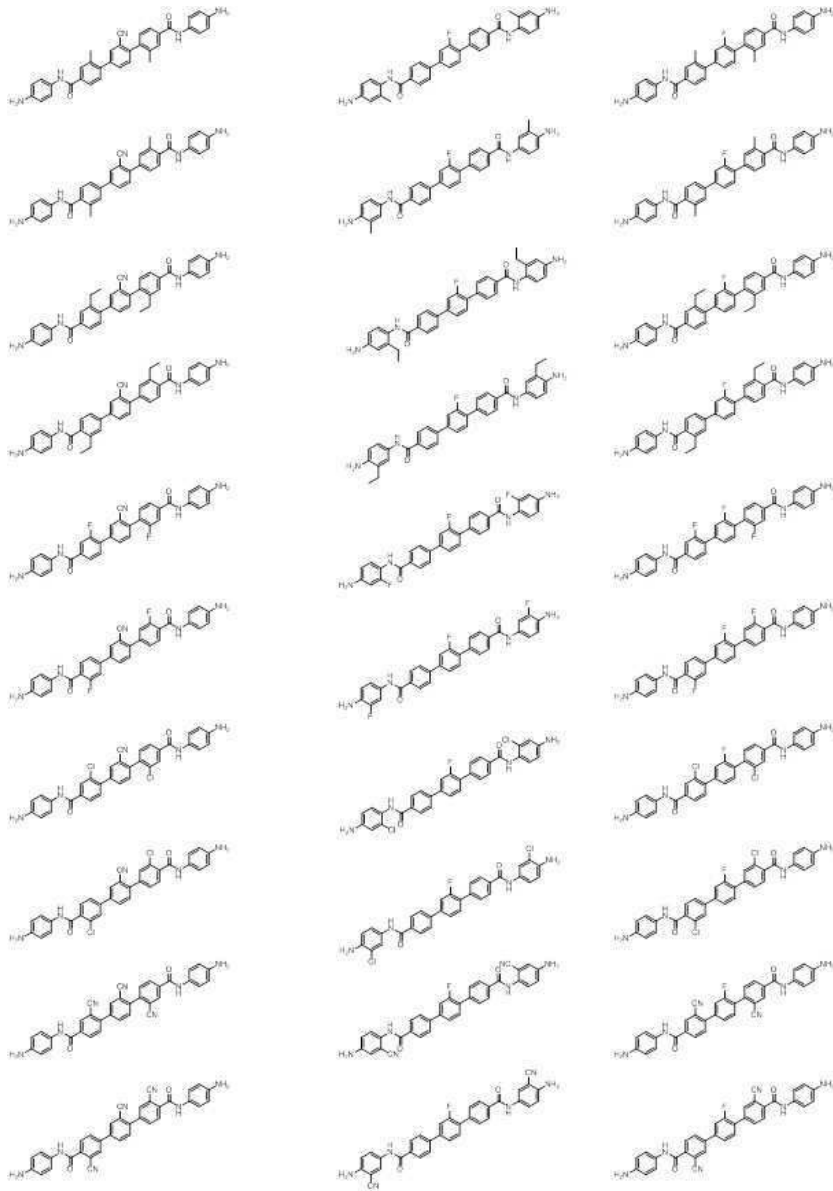
[0104]



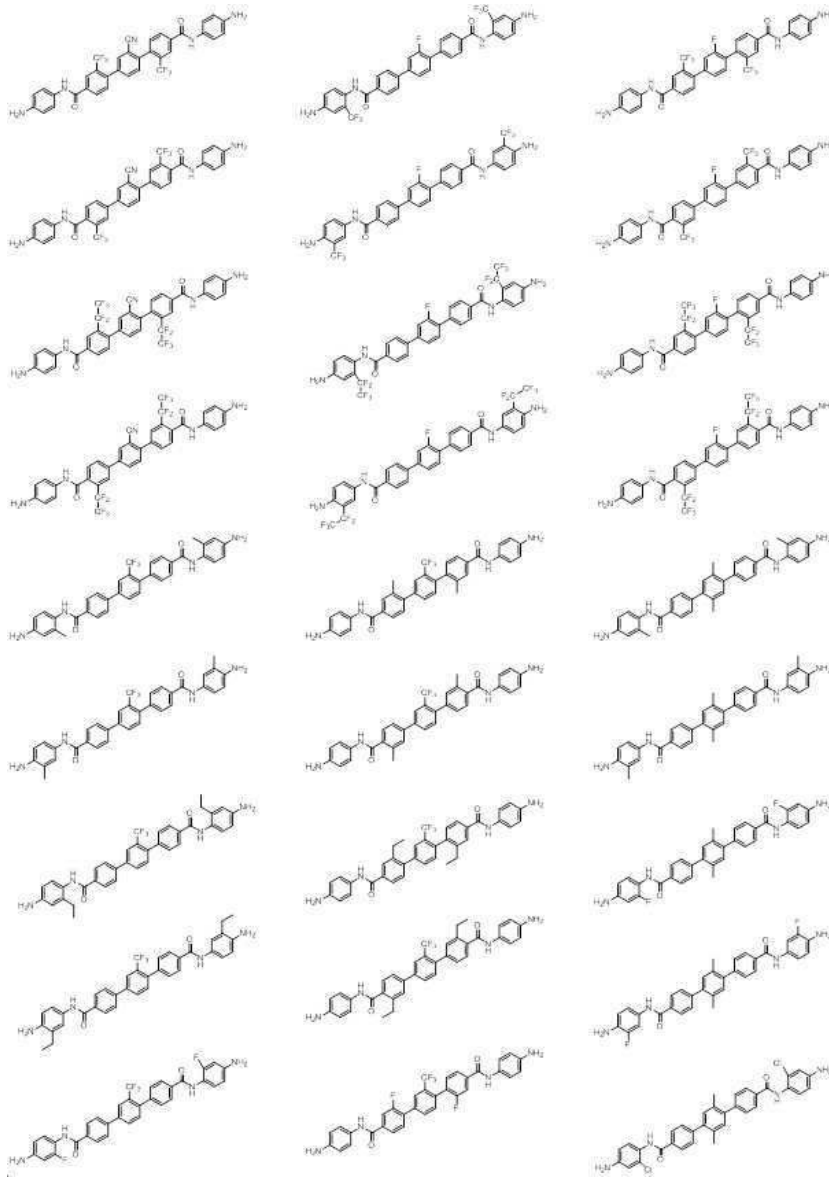
[0105]



[0106]



[0107]



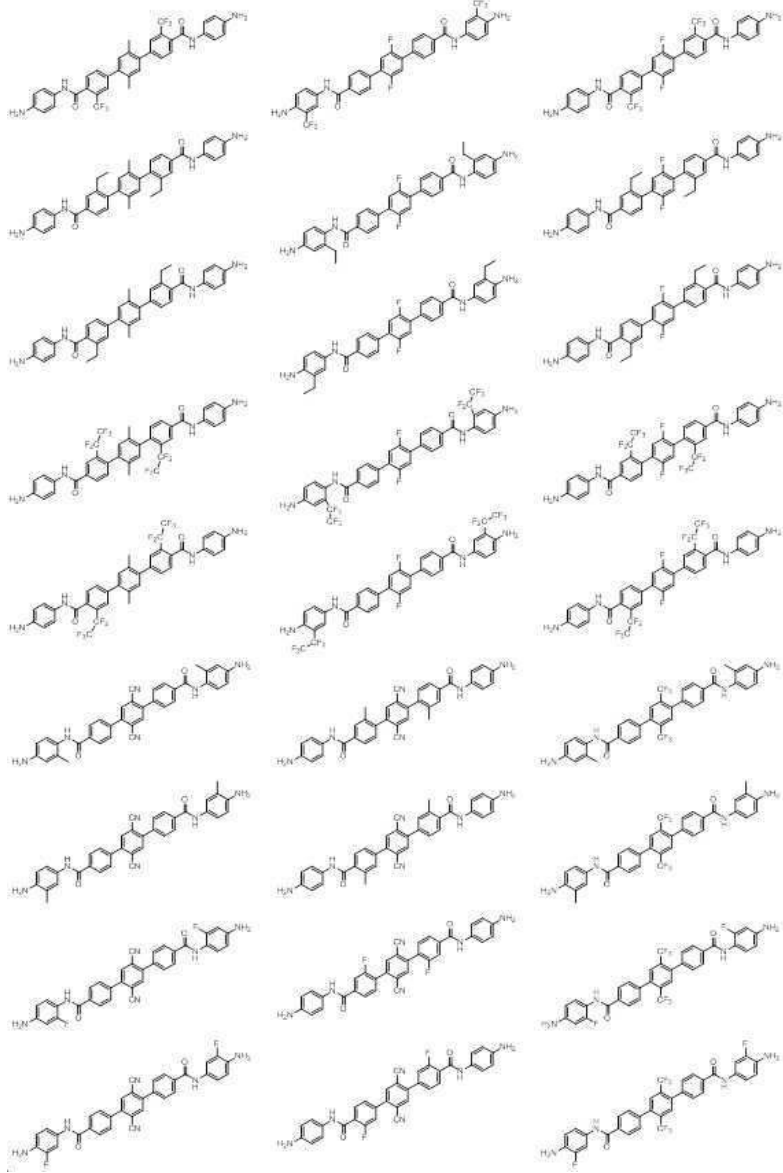
[0108]



[0109]



[0110]



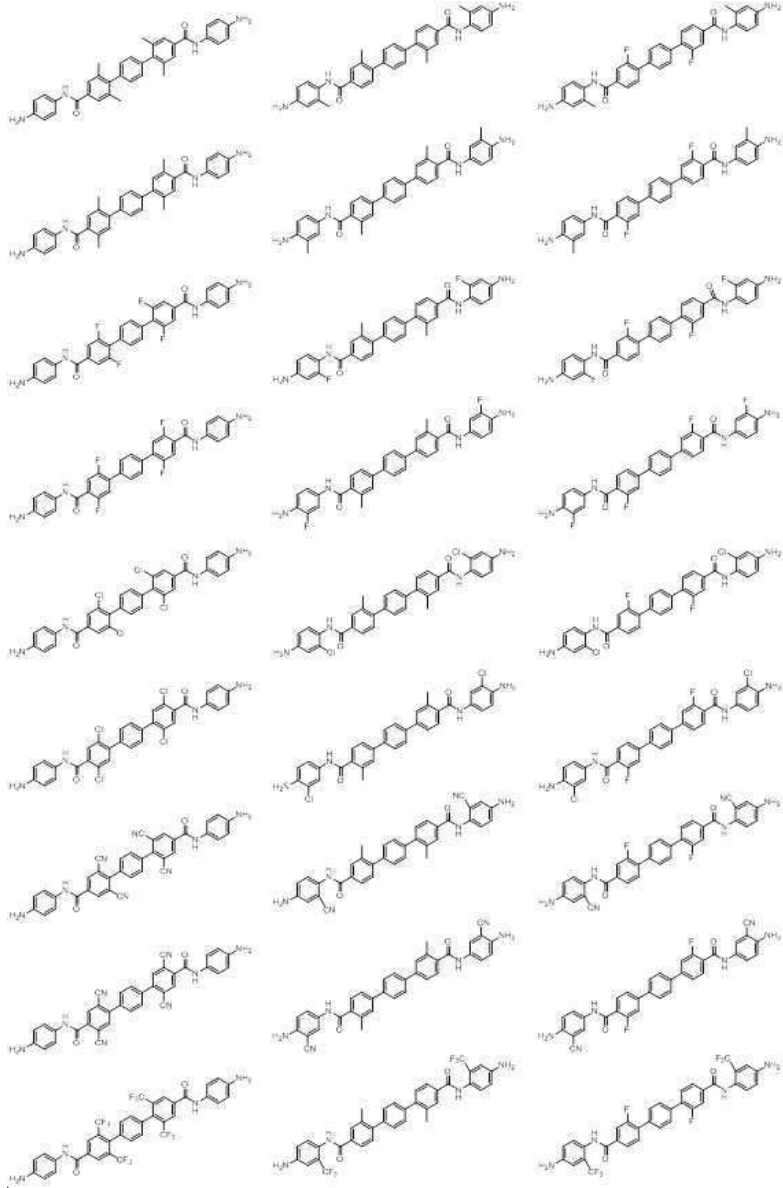
[0111]



[0112]



[0113]



[0114]



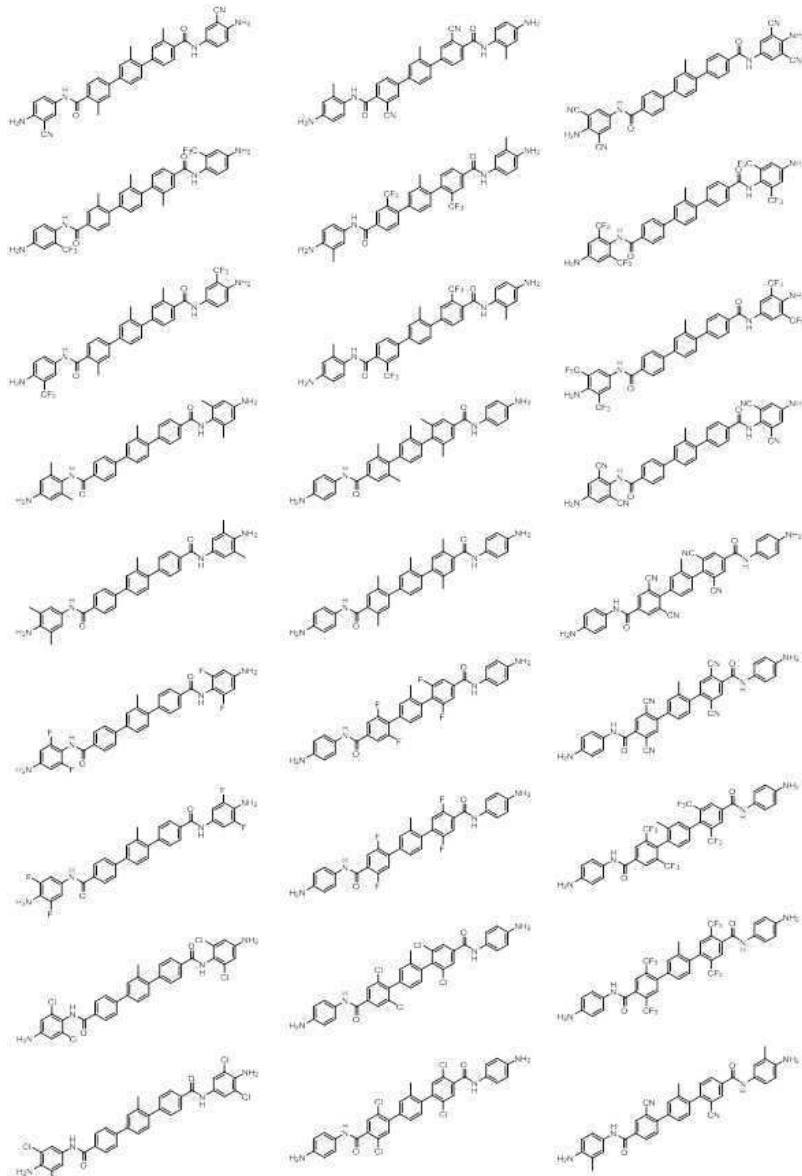
[0115]



[0116]



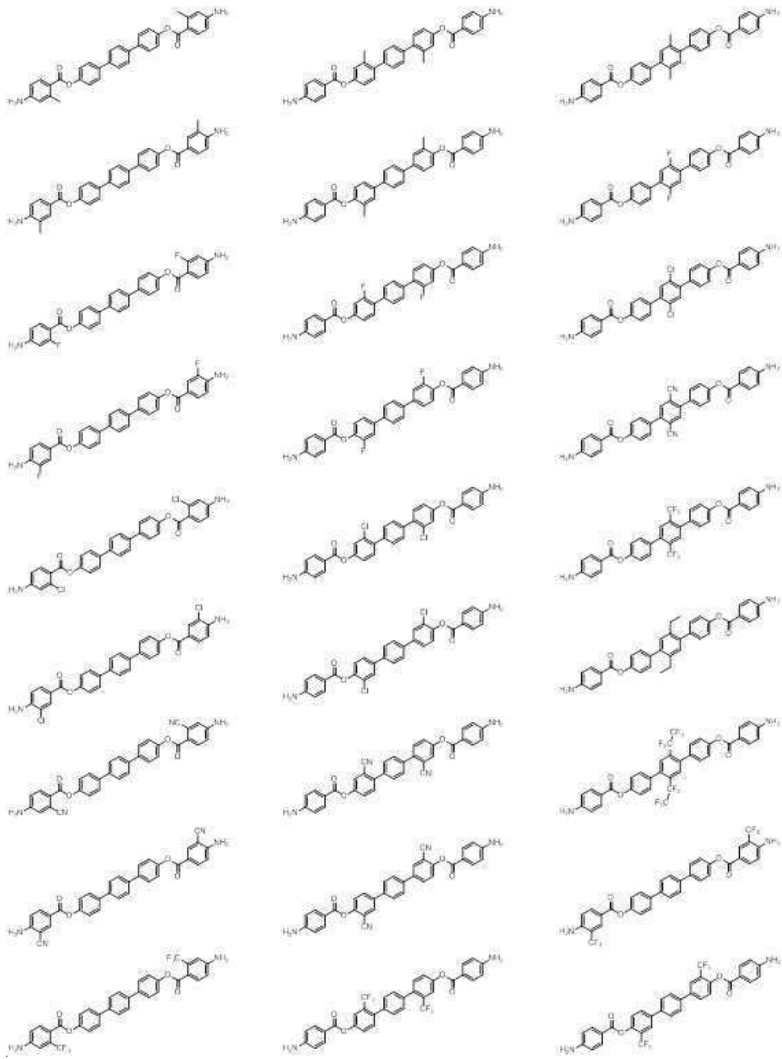
[0117]



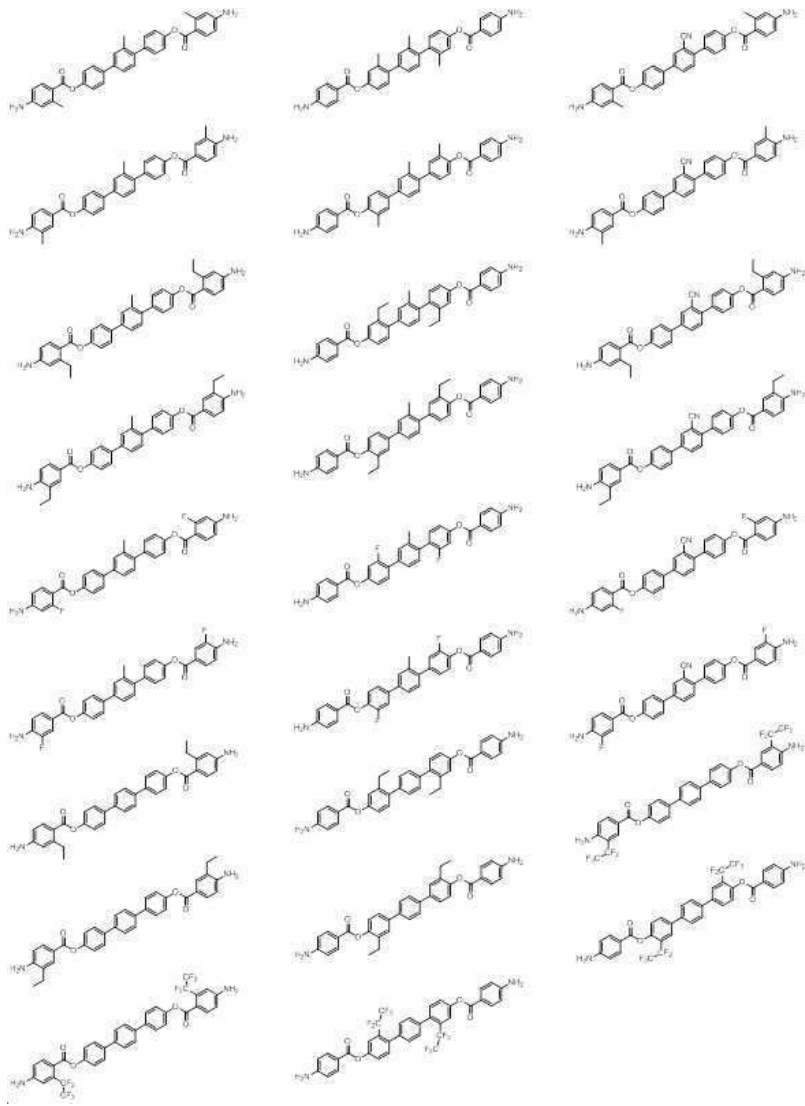
[0118]

[0119]

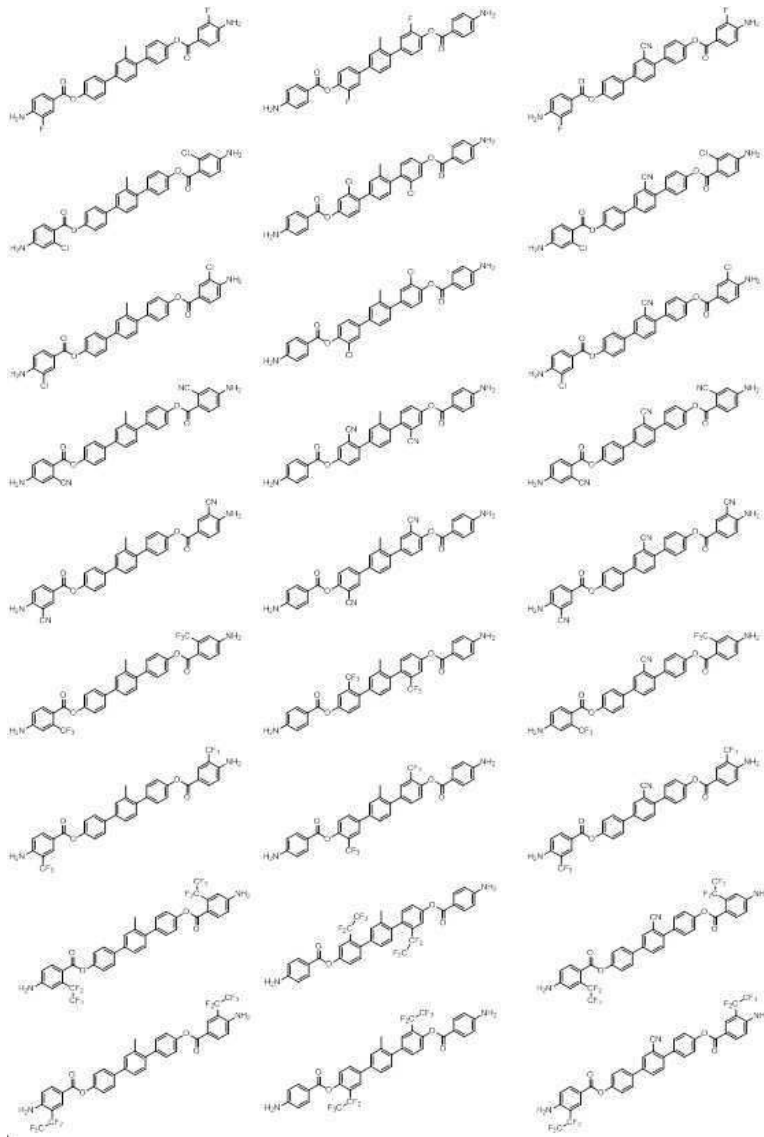
일 실시예에 따르면, 상기 화학식 1-3의 화합물은 하기 화합물 중에서 선택되는 것일 수 있다.



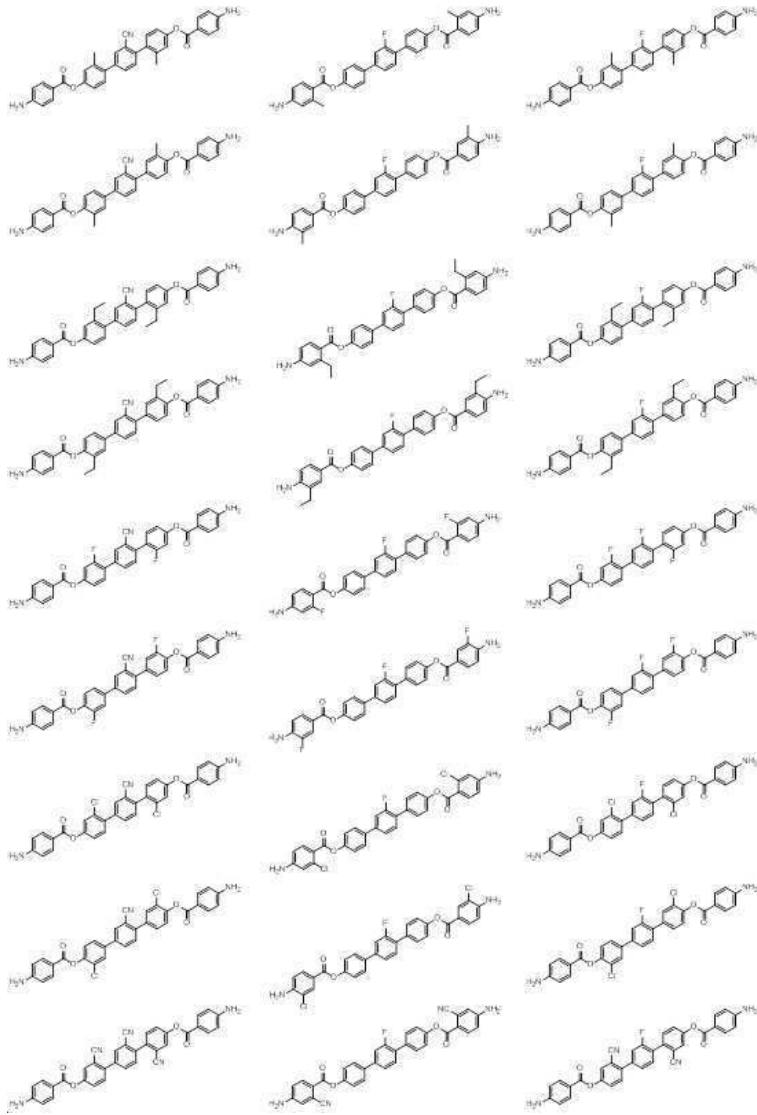
[0120]



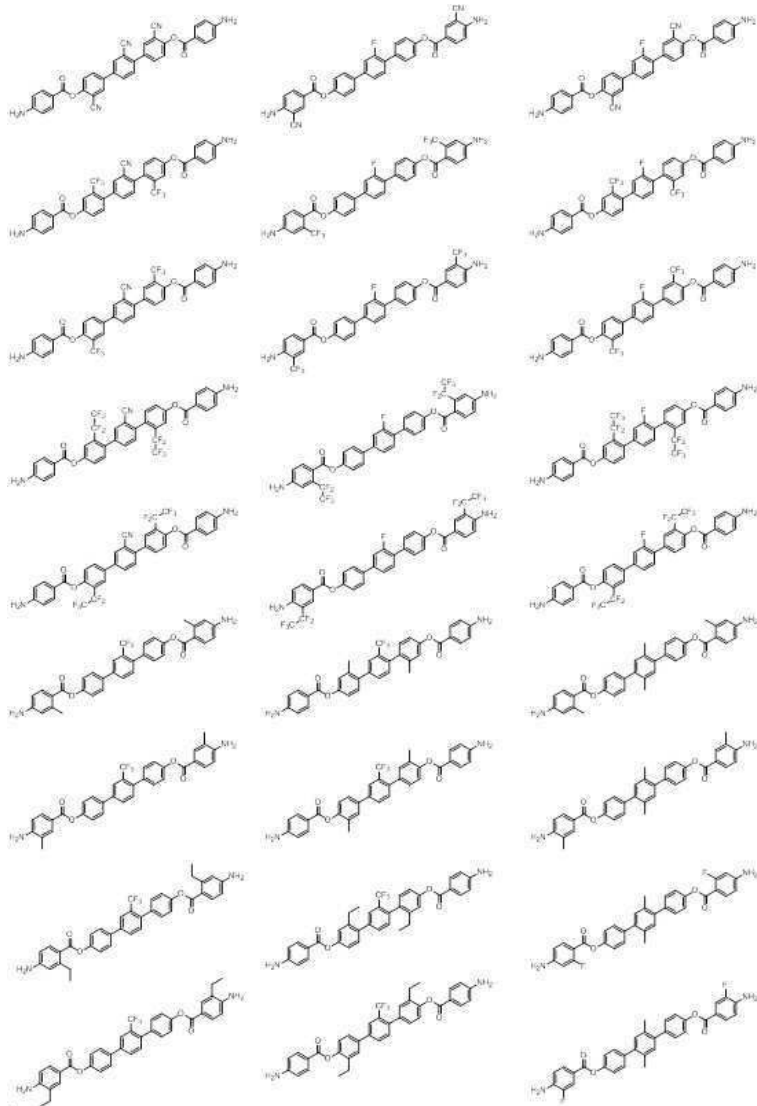
[0121]



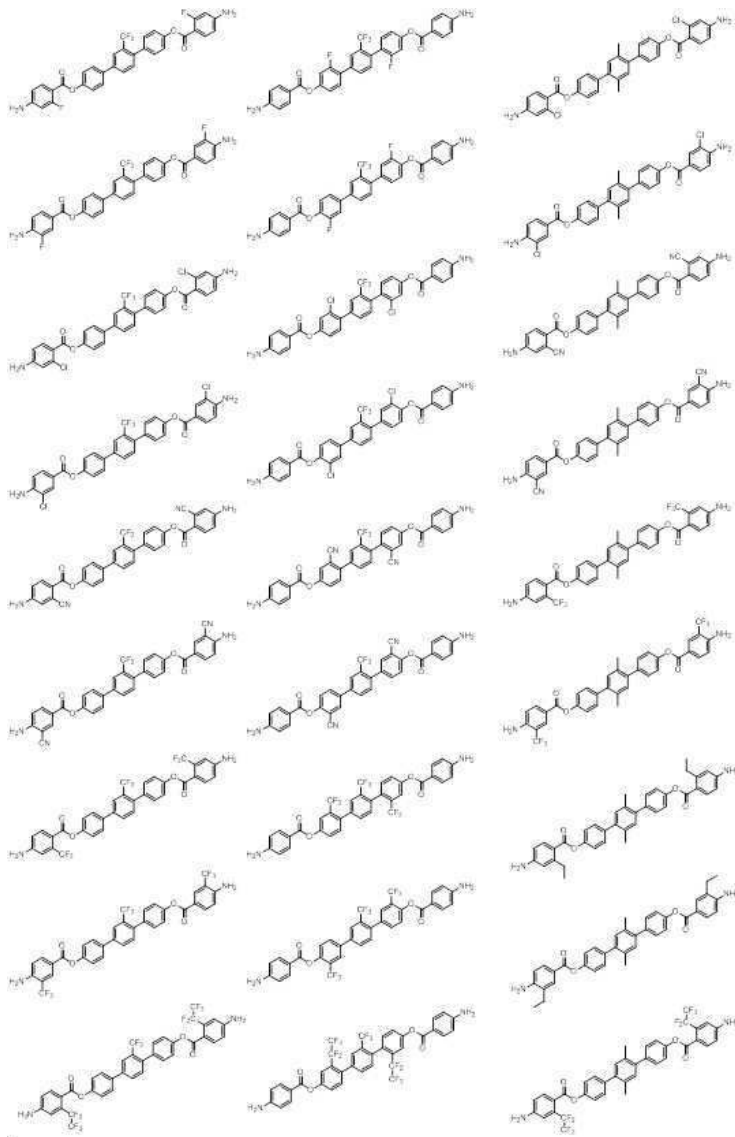
[0122]



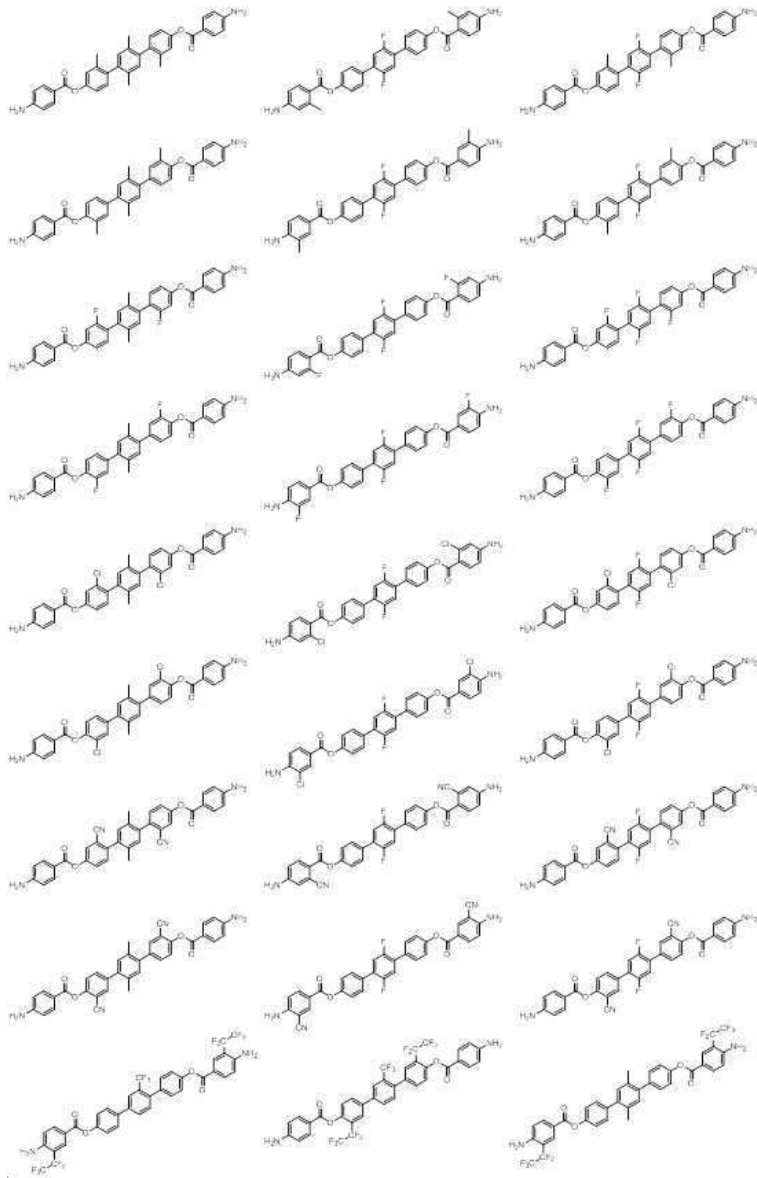
[0123]



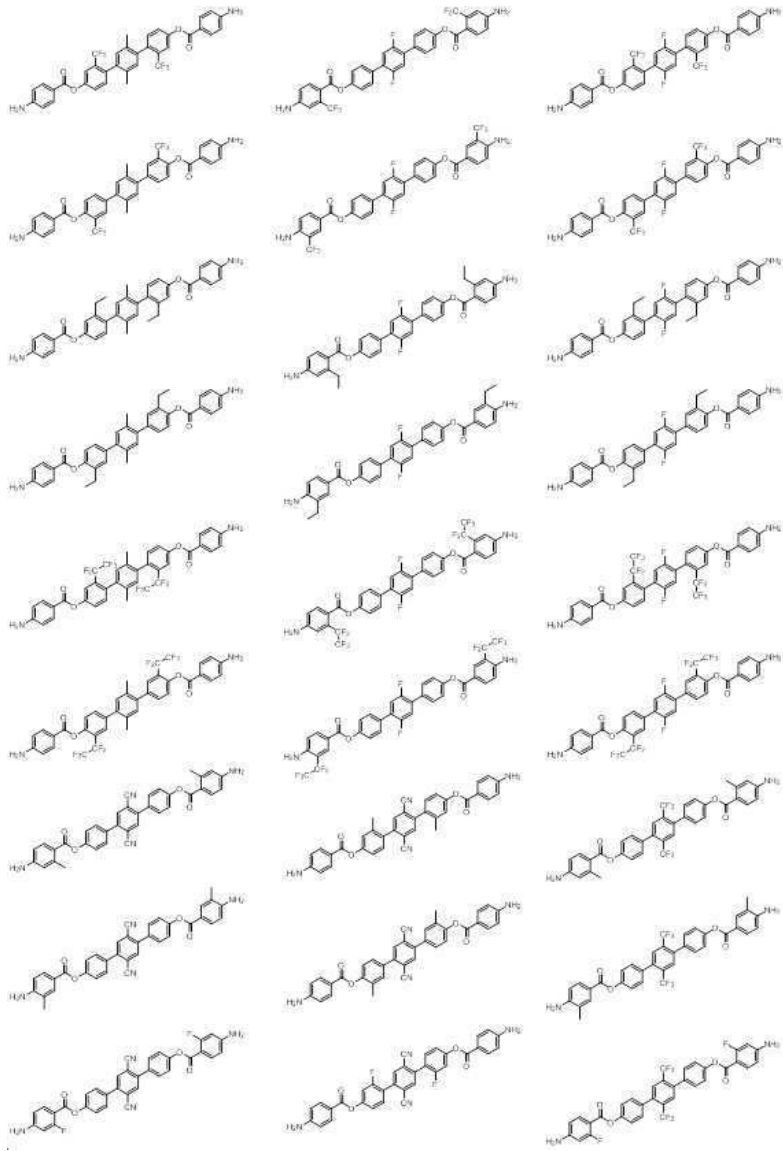
[0124]



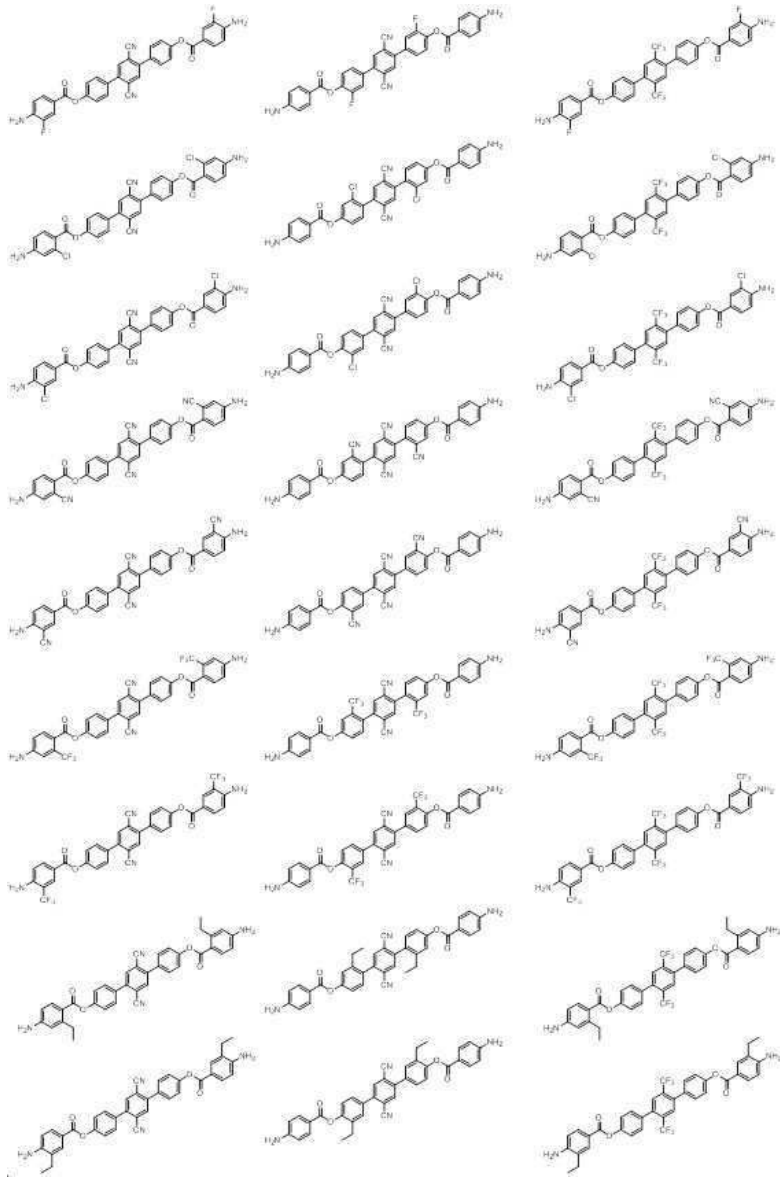
[0125]



[0126]



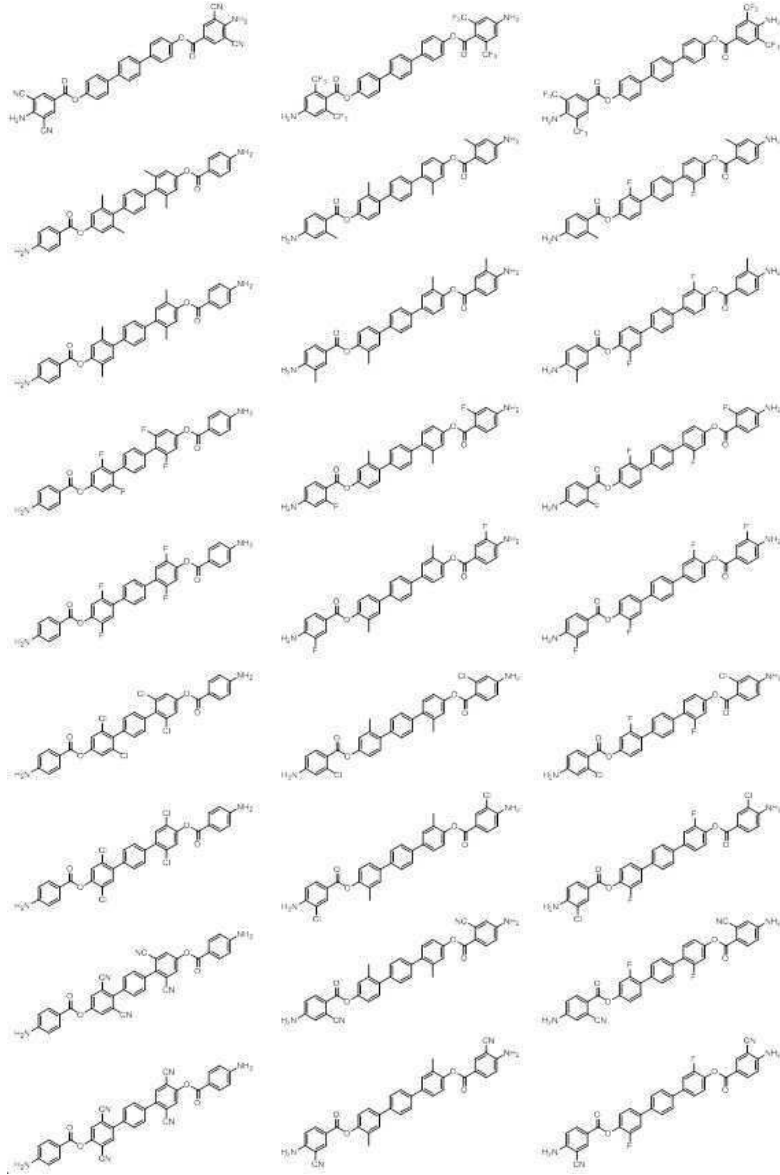
[0127]



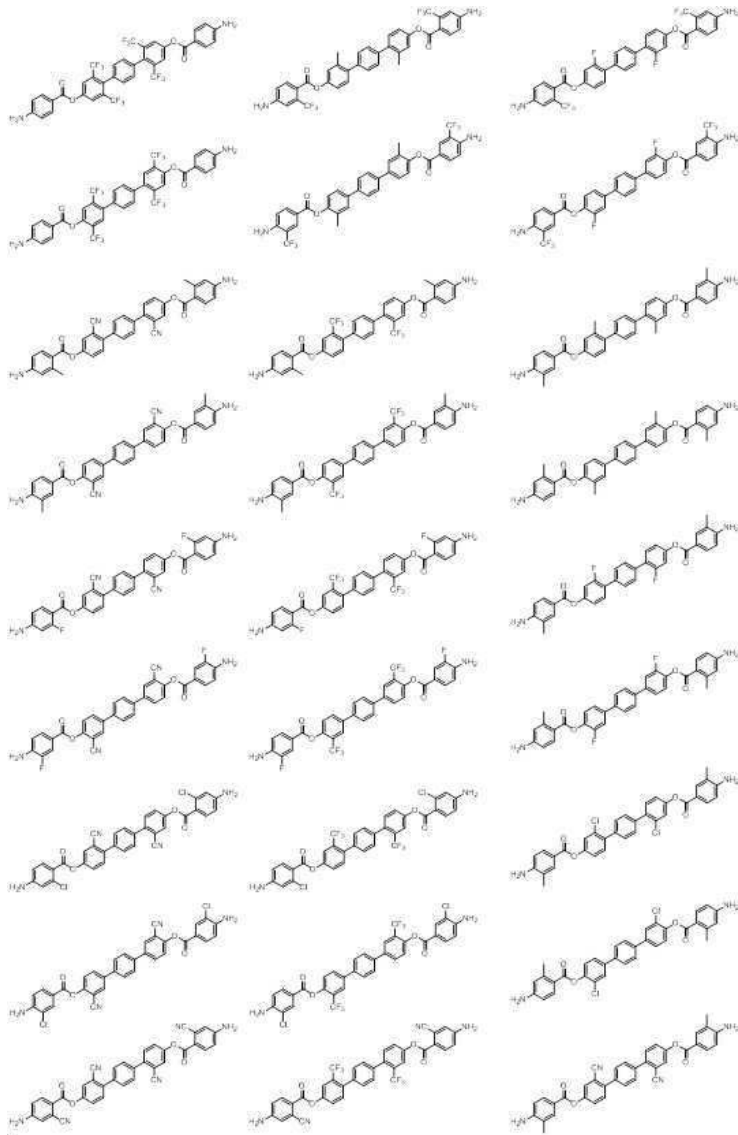
[0128]



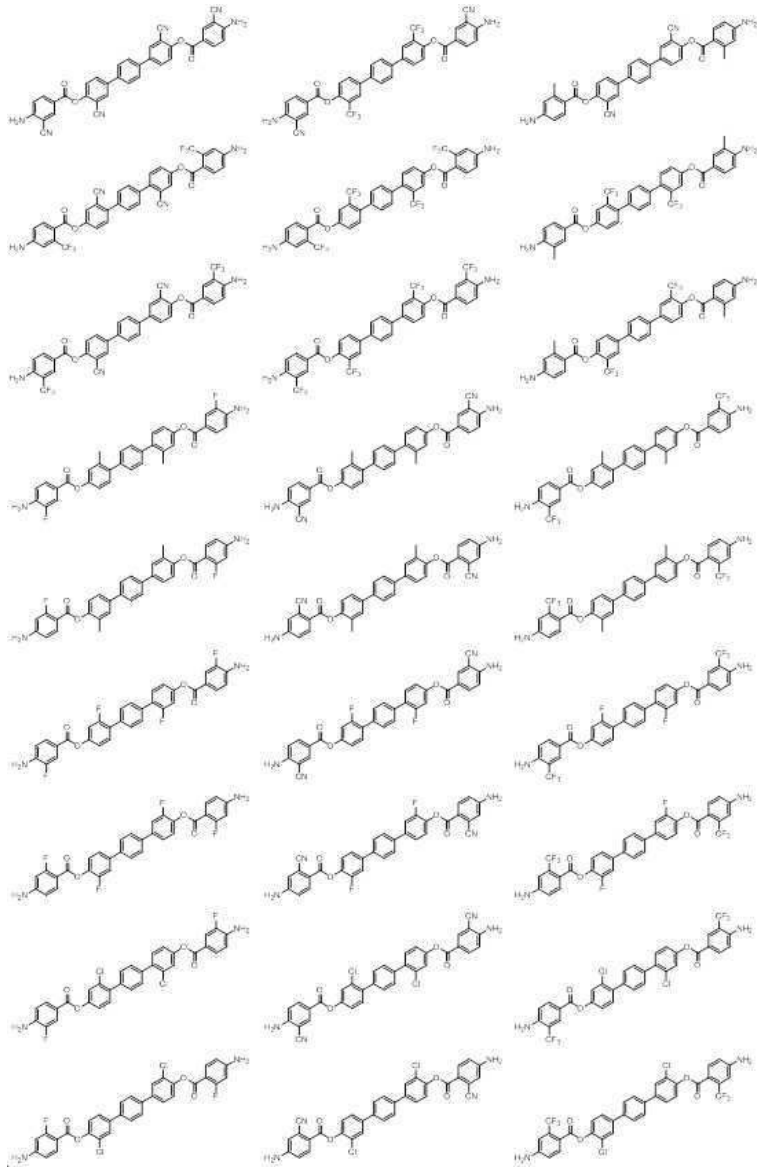
[0129]



[0130]



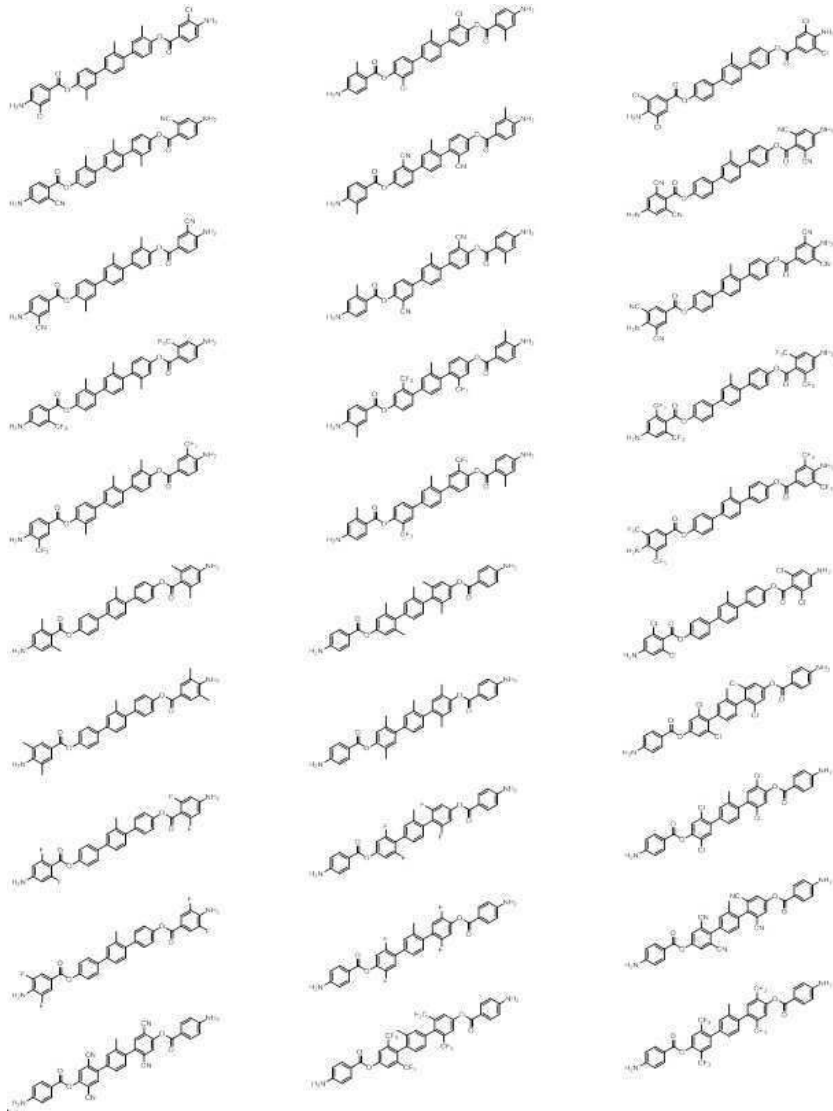
[0131]



[0132]

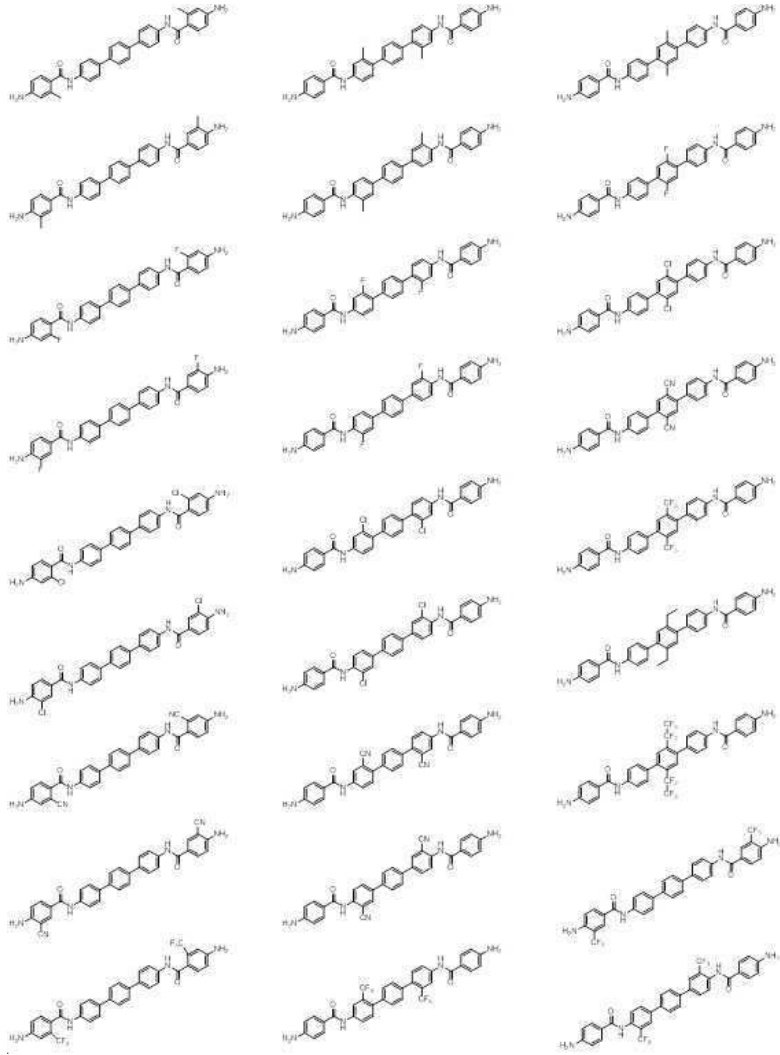


[0133]

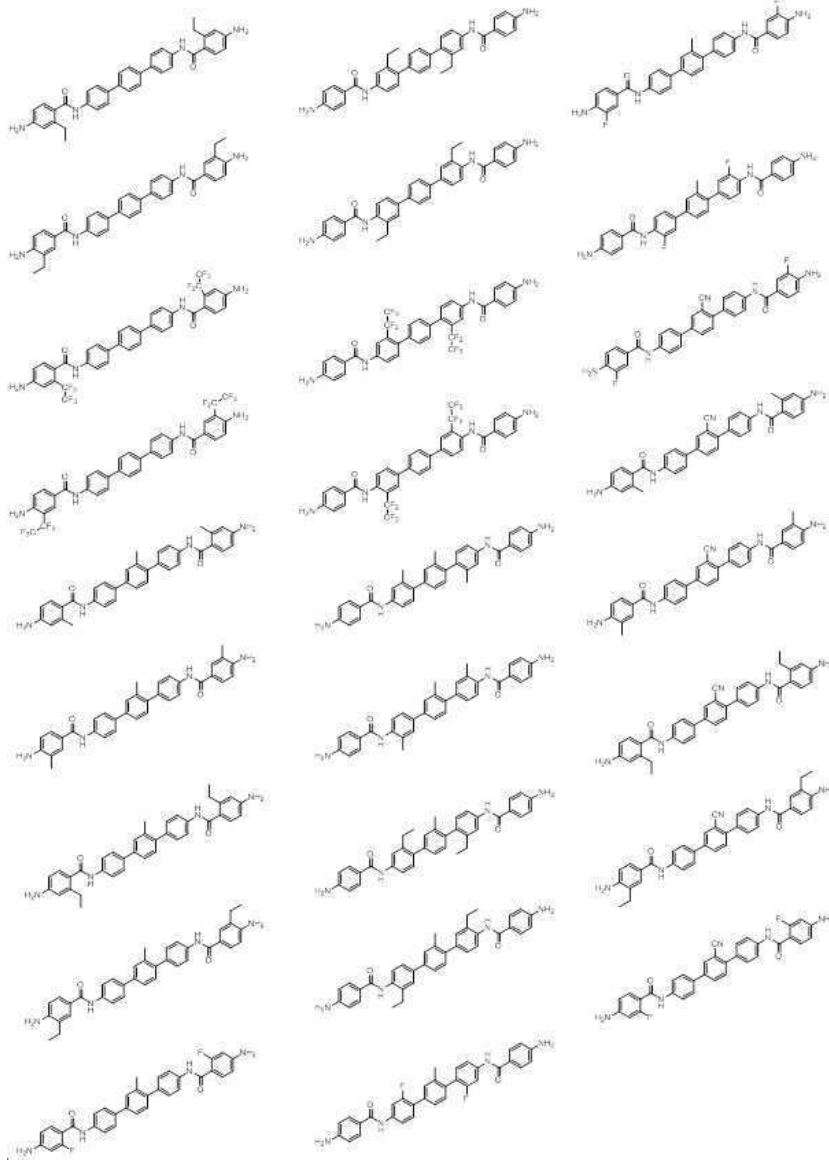


[0134]

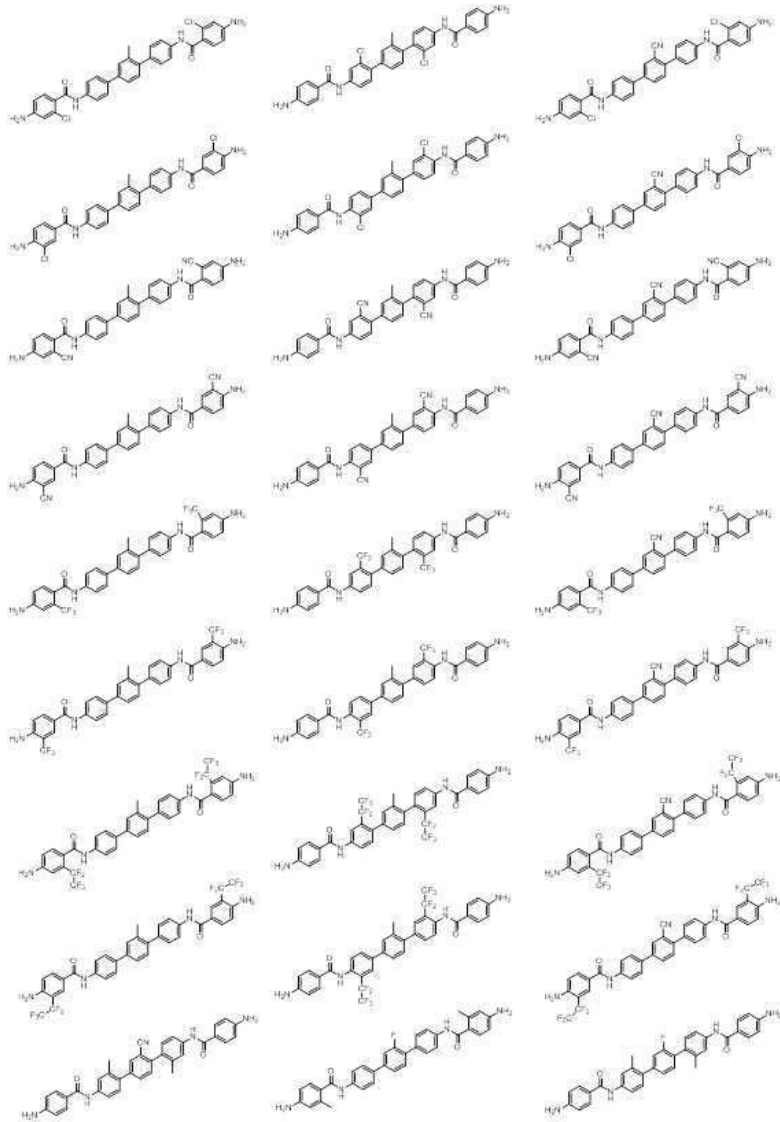
[0135] 일 실시예에 따르면, 상기 화학식 1-4의 화합물은 하기 화합물 중에서 선택되는 것일 수 있다.



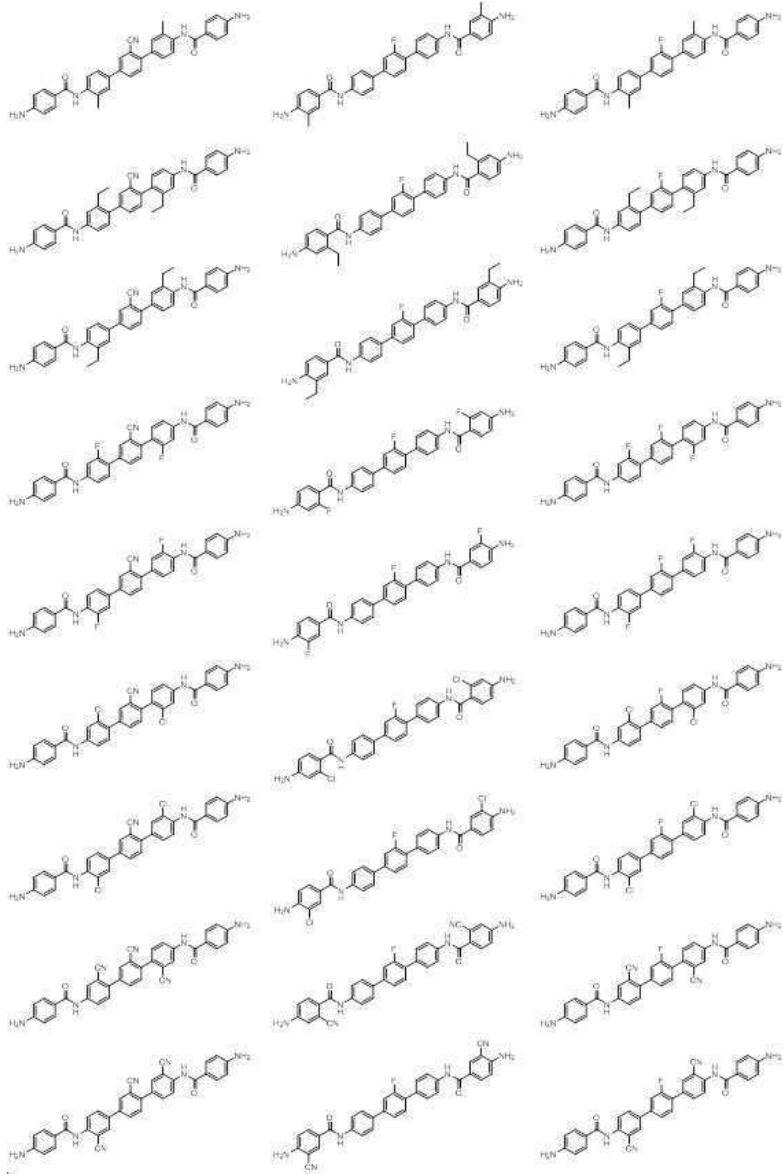
[0136]



[0137]



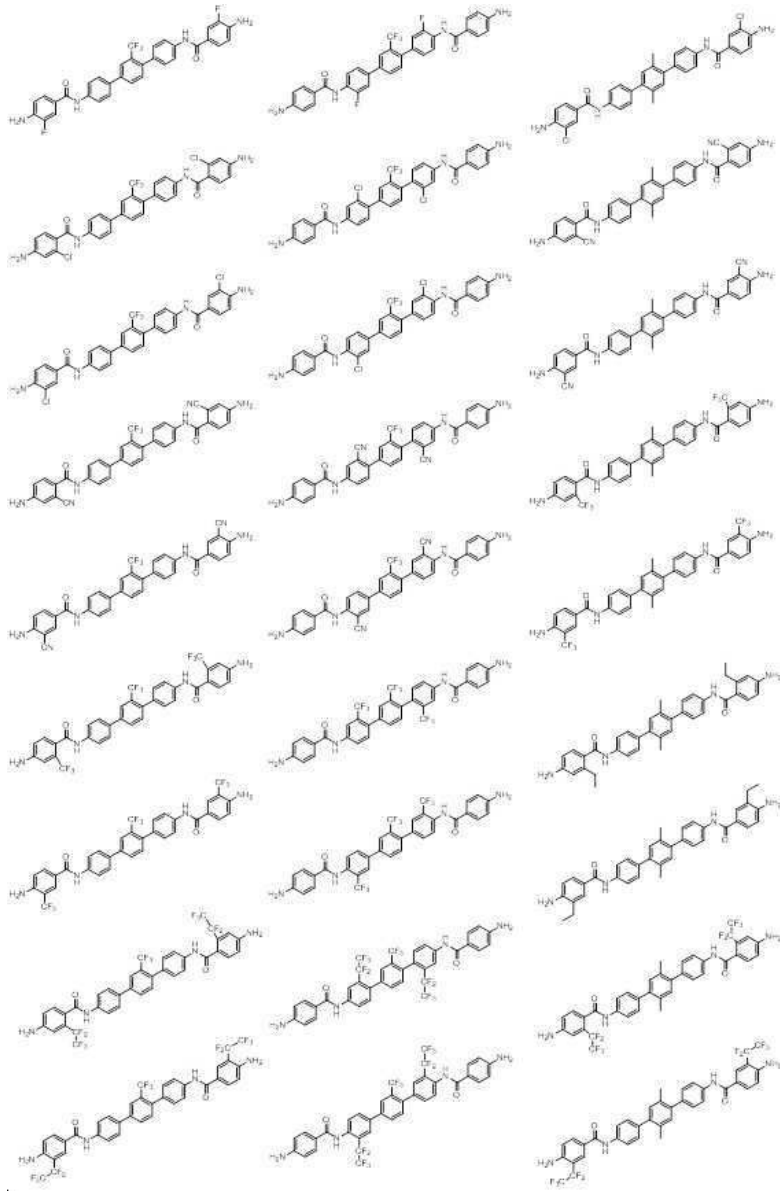
[0138]



[0139]



[0140]



[0141]



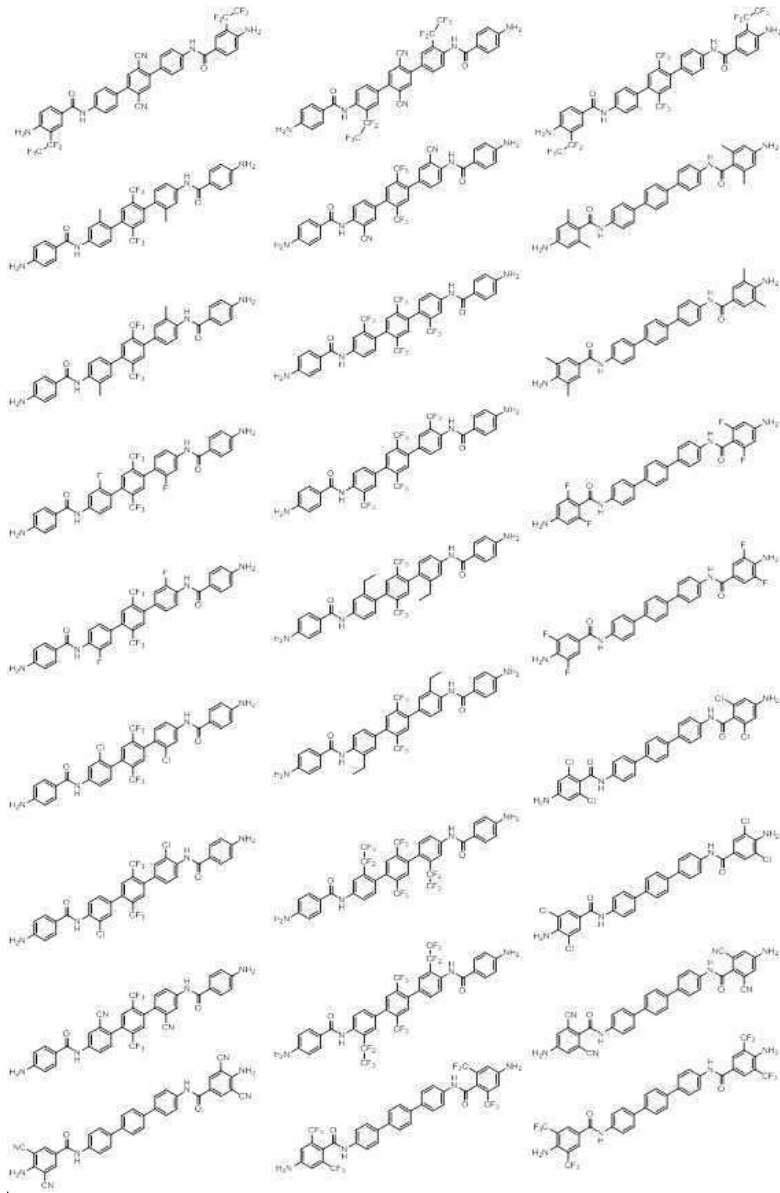
[0142]



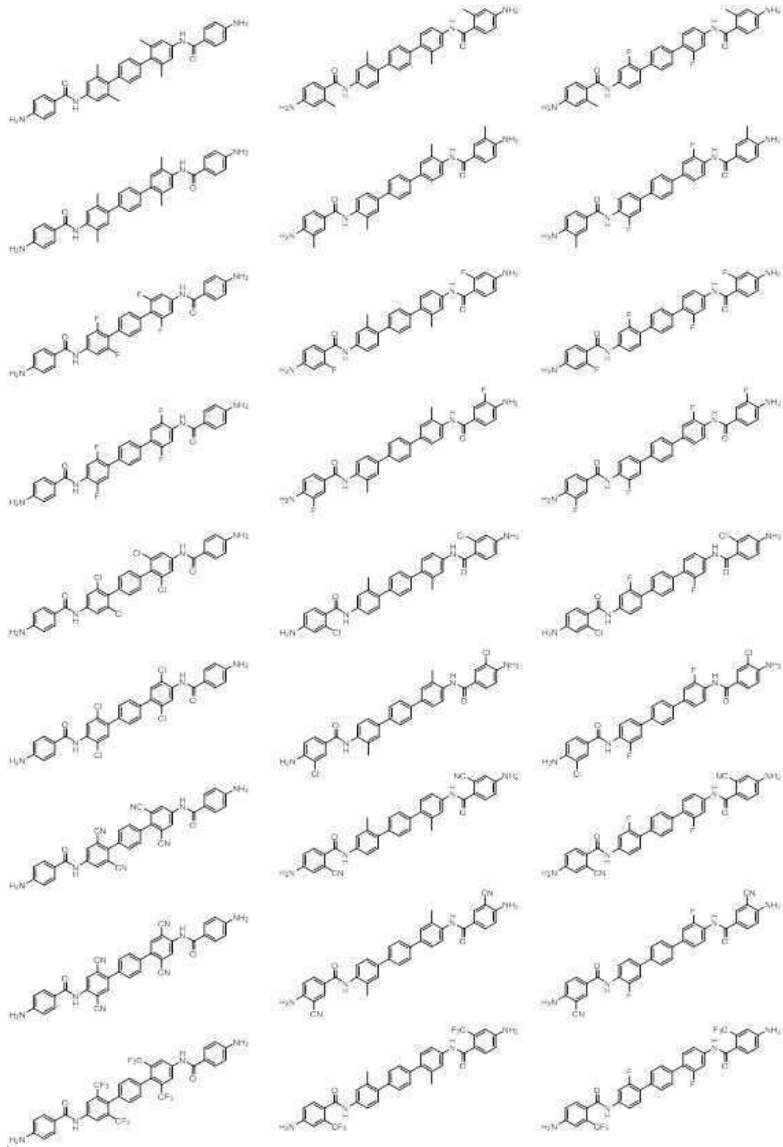
[0143]



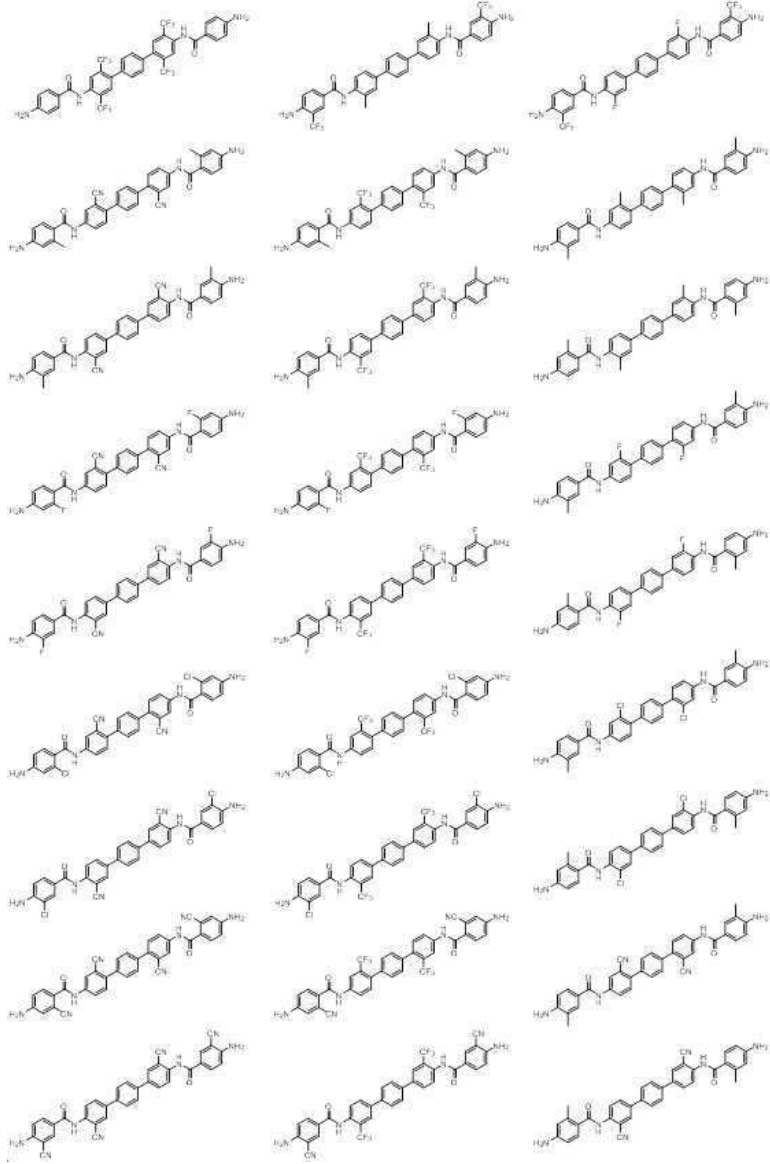
[0144]



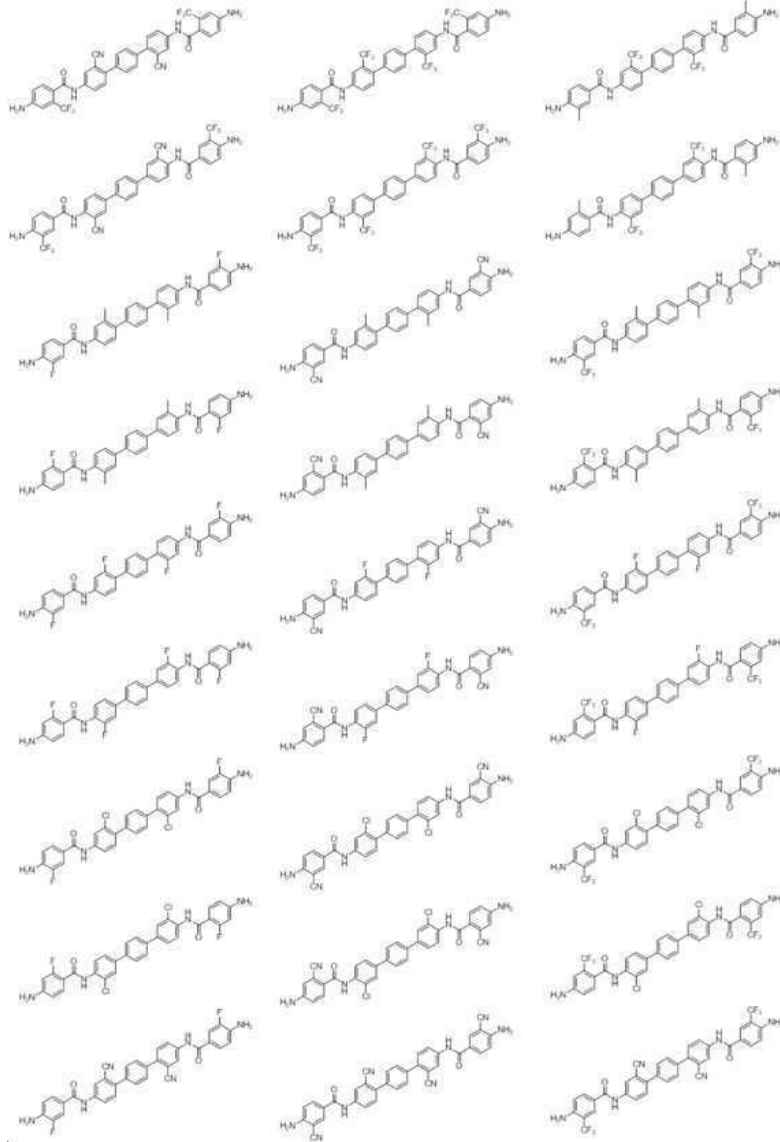
[0145]



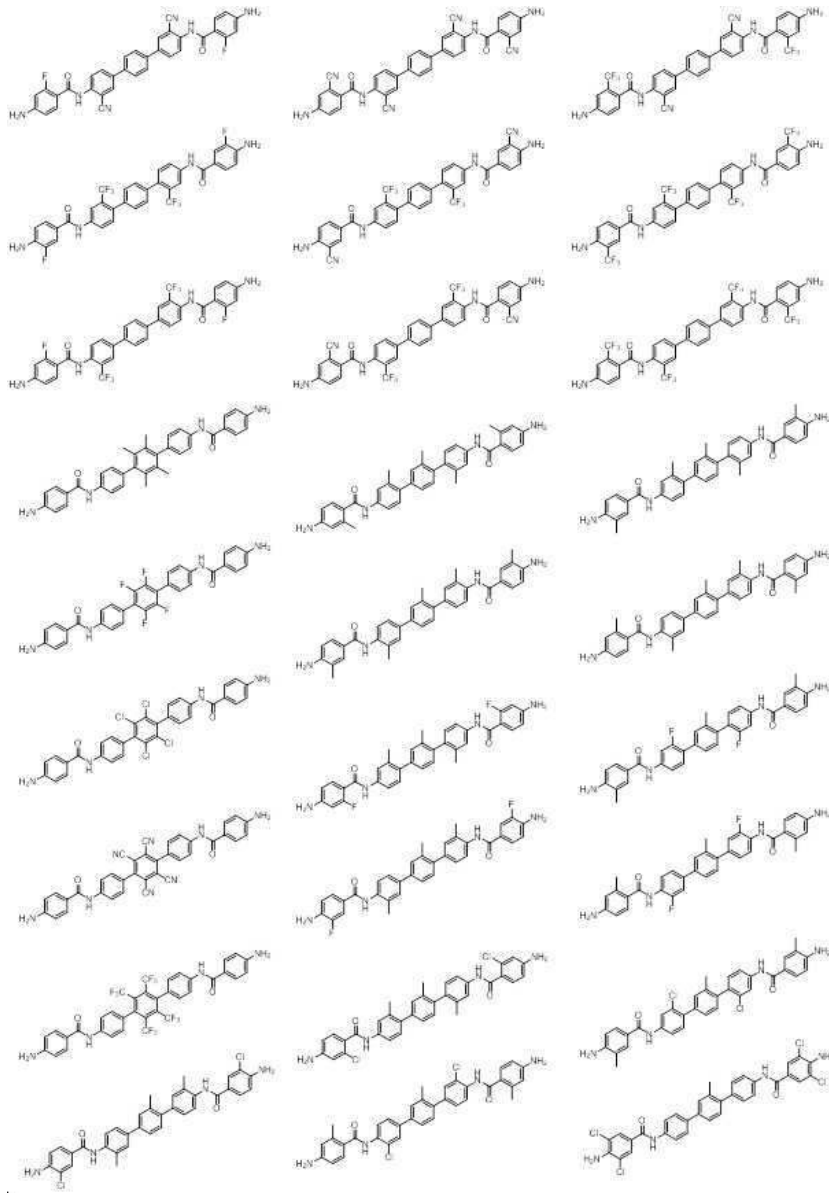
[0146]



[0147]



[0148]



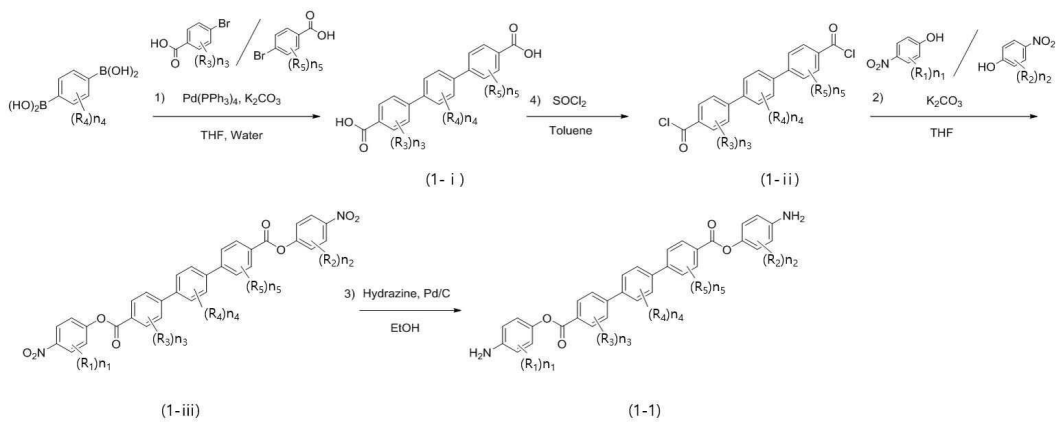
[0149]



[0150]

[0151] 바람직한 실시예에 따르면, 상기 화학식 1-1의 디아민은 하기 반응식 1-1과 같은 반응으로 제조될 수 있다.

[0152] [반응식 1-1]

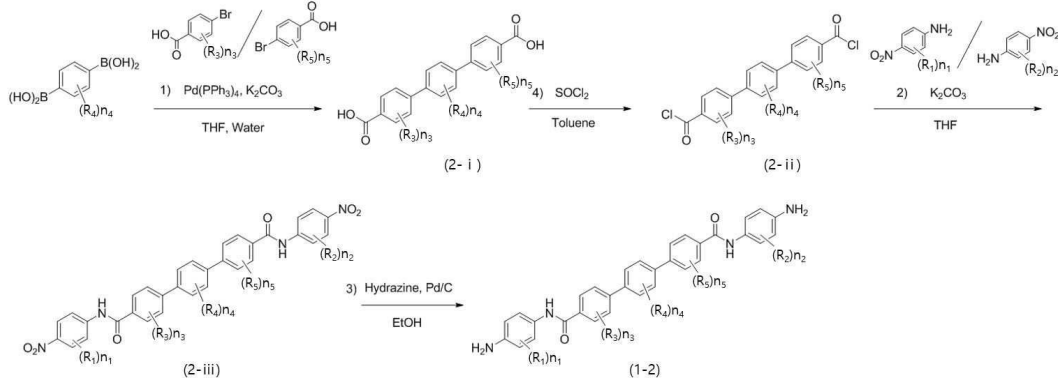


[0153]

[0154] 상기 반응식 1-1에 있어서, R₁ 내지 R₅ 및 n₁ 내지 n₅의 정의는 화학식 1과 동일하다.

[0155] 상기 화학식 1-2의 디아민은 하기 반응식 2-1과 같은 반응으로 제조될 수 있다.

[0156] [반응식 2-1]

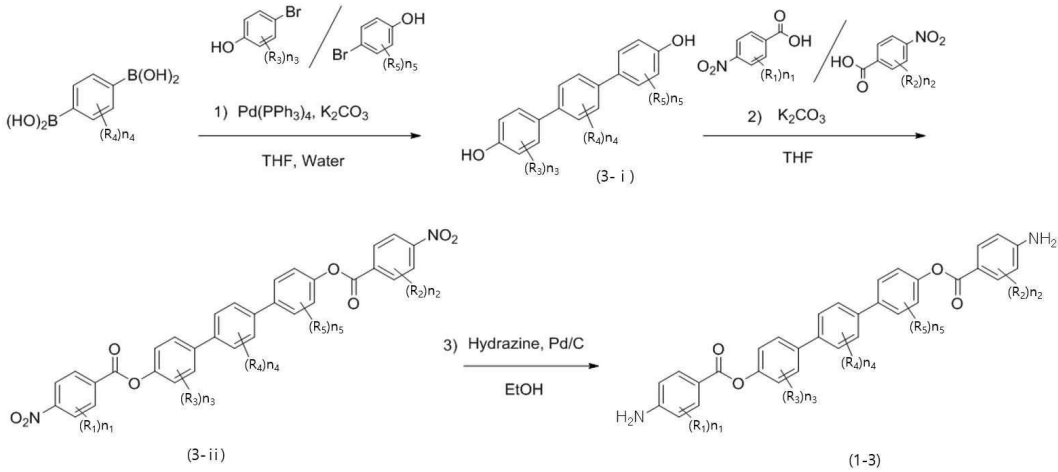


[0157]

[0158] 상기 반응식 2-1에 있어서, R_1 내지 R_5 및 n_1 내지 n_5 의 정의는 화학식 1과 동일하다.

[0159] 상기 화학식 1-3의 디아민은 하기 반응식 3-1과 같은 반응으로 제조될 수 있다.

[0160] [반응식 3-1]

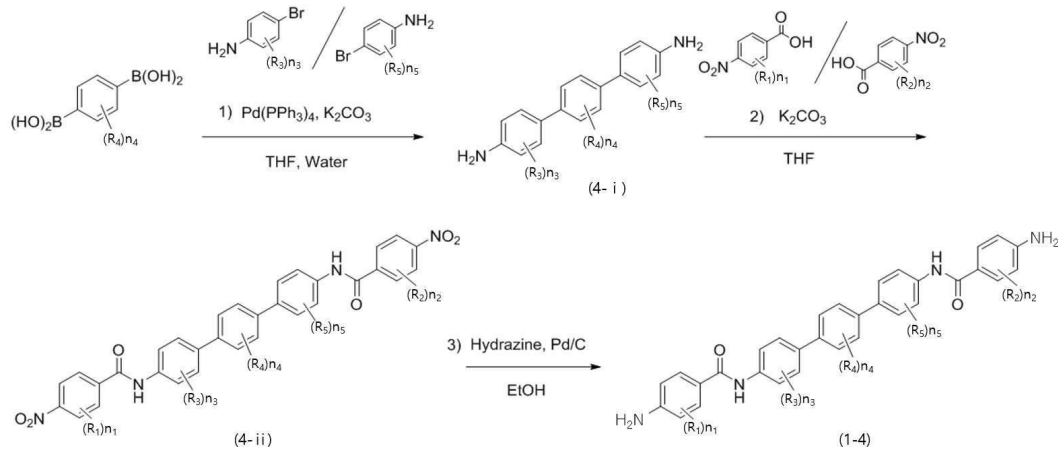


[0161]

[0162] 상기 반응식 3-1에 있어서, R_1 내지 R_5 및 n_1 내지 n_5 의 정의는 화학식 1과 동일하다.

[0163] 상기 화학식 1-4의 디아민은 하기 반응식 4-1과 같은 반응으로 제조될 수 있다.

[0164] [반응식 4-1]



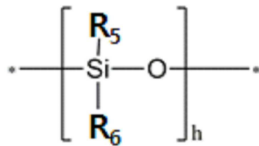
[0165]

[0166] 상기 반응식 4-1에 있어서, R_1 내지 R_5 및 n_1 내지 n_5 의 정의는 화학식 1과 동일하다.

[0167] 일 실시예에 따르면, 상기 구조를 갖는 디아민을 사용하여 제조된 폴리이미드 전구체의 중량평균분자량은 45,000 g/mol 이상일 수 있으며, 바람직하게는 50,000 g/mol 이상일 수 있다. 분자량이 45,000 g/mol 미만인 경우 폴리이미드 반응성 저하로 인한 용액의 점도 저하가 발생하여 고형분 대비 점도가 낮아 용액 코팅 공정 및 최종 경화 공정시 필름 두께의 제어가 용이하지 않을 수 있다. 또한 분자량이 낮으면 기계적인 물성이 저하되어 필름 강도가 낮아지는 문제가 발생할 수 있다.

[0168] 본 발명에 따른 폴리이미드 전구체는, 중합성분으로서 하기 화학식 2의 구조를 갖는 디아민 또는 산이무수물을 포함할 수 있다:

[0169] [화학식 2]



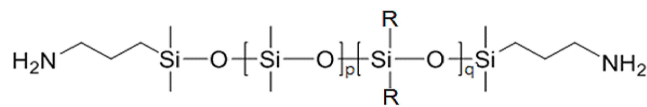
[0170]

[0171] 상기 화학식 2에 있어서,

[0172] R5, R6는 각각 독립적으로 탄소수 1 ~ 20 의 1 개의 유기기이고, 그리고 h 는 3 ~ 200 의 정수이다.

[0173] 보다 구체적으로, 상기 화학식 2의 화합물은 하기 화학식 2-1의 디아민 화합물일 수 있다.

[0174] [화학식 2-1]



[0175]

[0176] 상기 화학식 2-1에 있어서,

[0177] R은 탄소수 1~10의 알킬기 또는 탄소수 6~24의 아릴기이고,

[0178] p 및 q는 몰분율로서 p+q=100 일 때 p는 70~90, q는 10~30 이다.

[0179] 상기 화학식 2의 화합물은 상기 중합성분의 총 중량에 대해 5 내지 50 중량% 로 포함될 수 있으며, 바람직하게는 전체 중합성분 총 중량에 대해 10 내지 20 중량%로 포함할 수 있다.

[0180] 상기 화학식 2의 구조를 포함하는 중합성분이 총 중량에 대해 과도하게 첨가되면, 폴리이미드의 모듈러스(modulus)와 같은 기계적 특성이 저하될 수 있고, 막 강도가 감소함으로써, 공정상에서 필름이 찢어지는 등의 물리적 손상이 발생할 수 있다. 또한, 화학식 2의 구조를 갖는 디아민이 과도하게 첨가되는 경우, 상기 실록산 구조를 갖는 고분자로부터 유래되는 Tg가 나타날 수 있으며, 이로부터, 350℃ 이하의 낮은 공정온도에서 Tg가 나타나게 되어, 350℃ 이상의 무기막 증착 공정시 고분자의 유동현상으로 인해 필름표면에 주름이 발생하게 되어 무기막이 갈라지는 현상이 발생할 수 있다.

[0181] 일반적으로, 상기 화학식 2와 같은 실리콘 올리고머 구조를 포함하는 디아민 또는 산이무수물을 중합성분 중에 10 중량% 이상으로 포함하는 폴리이미드의 경우 잔류응력의 저감효과가 높아질 수 있고, 50중량% 보다 높은 조성에서는 Tg가 390℃ 보다 낮아져 내열성이 저하될 수 있다.

[0182] 반면, 본 발명에 따른 폴리이미드는 전체 중합성분에 대해 10 중량% 이상으로 실리콘 올리고머를 포함함에도 불구하고 Tg를 390℃ 이상으로 유지할 수 있다. 따라서, 유리전이온도를 390℃ 이상으로 유지하면서, 실리콘 올리고머 구조에 의한 잔류응력의 감소효과 또한 함께 얻을 수 있다.

[0183] 상기 화학식 2의 구조를 갖는 디아민 또는 산이무수물에 포함된 실리콘 올리고머 구조의 분자량은 4000 g/mol 이상일 수 있으며, 여기서 분자량은 중량평균 분자량을 의미하며, 분자량 계산은 NMR분석 또는 산염기 적정법을 사용하여 아민 또는 이무수물과 같은 반응기의 당량을 계산하는 방식을 사용할 수 있다.

[0184] 상기 화학식 2의 구조를 포함하는 실리콘 올리고머 구조의 분자량이 4000 g/mol 미만인 경우에는 내열성이 저하될 수 있으며, 예를 들면, 제조된 폴리이미드의 유리전이온도(Tg)가 저하되거나, 열팽창계수가 과도하게 증가할 수 있다.

[0185] 본 발명에 따르면, 폴리이미드 매트릭스 내에 분포되어 있는 실리콘 올리고머 도메인의 크기가 나노사이즈, 예를 들어 1nm~50nm, 또는 5nm~40nm, 또는 10nm~30nm로서 연속상을 가지므로 내열성과 기계적 물성을 유지하면서 잔류 응력을 최소화할 수 있다. 이와 같은 연속상을 가지지 않는 경우에는 잔류 응력 감소효과는 있을 수 있지만 내열성과 기계적 물성이 현저히 감소하여 공정에 이용하기가 곤란하다.

[0186] 여기서 실리콘 올리고머의 도메인은 실리콘 올리고머 구조를 갖는 폴리머가 분포하는 영역을 의미하며, 그 크기는 해당 영역을 둘러싸는 원의 직경을 지칭하는 것으로 한다.

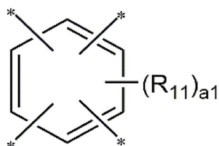
[0187] 실리콘 올리고머 구조를 포함하는 부분(도메인)이 폴리이미드 매트릭스 내에 연속상으로 연결되어 있는 것이 바람직하며, 여기서 연속상이라는 것은 나노사이즈의 도메인이 균일하게 분포하고 있는 형상을 의미한다.

[0188] 따라서, 본 발명은 고분자량을 갖는 실리콘 올리고머 입에도 불구하고, 폴리이미드 매트릭스 내에서 상분리 없이 균일하게 분포될 수 있어 헤이즈 특성이 저하되어 보다 투명한 특성을 갖는 폴리이미드를 얻을 수 있을 뿐만 아니라, 실리콘 올리고머 구조가 연속상으로 존재함으로써 폴리이미드의 기계적 강도 및 스트레스 완화 효과를 보다 효율적으로 향상시켜 줄 수 있다. 이러한 특성으로부터, 본 발명에 따른 조성물은 열적 특성 및 광학적 특성 뿐만 아니라, 코팅-경화 후 기판이 휘어지는 현상이 감소하여 평평한 폴리이미드 필름을 제공할 수 있다.

[0189] 본 발명은 실리콘 올리고머 구조를 폴리이미드 구조에 삽입함으로써, 폴리이미드의 모듈러스 강도를 적절히 향상시킬 수 있고 외력에 의한 스트레스 또한 완화시켜 줄 수 있다. 이때, 실리콘 올리고머 구조를 포함하는 폴리이미드는 극성을 나타낼 수 있으며, 실록산 구조를 포함하지 않는 폴리이미드 구조와 극성 차이로 인한 상분리가 발생할 수 있으며, 이로 인해 실록산 구조가 폴리이미드 구조 전반에 불균일하게 분포될 수 있다. 이 경우에는 실록산 구조에 의한 폴리이미드의 강도 향상 및 스트레스 완화 효과와 같은 물성 향상효과를 나타내기 어려울 뿐만 아니라, 상분리로 인해 헤이즈가 증가하여 필름의 투명성이 저하될 수 있다. 특히, 실록산 구조를 포함하는 디아민이 고분자량을 갖는 경우에 이로부터 제조된 폴리이미드는 그 극성이 더욱 극명하게 나타나, 폴리이미드 간의 상분리 현상이 보다 극명하게 나타날 수 있다. 이때, 저분자량의 구조를 갖는 실록산 디아민을 사용할 경우에는 스트레스 완화 등의 효과를 나타내기 위해서는 많은 양을 첨가하여야 하며, 이는 낮은 온도에서 Tg가 발생하는 등의 공정상의 문제가 발생시킬 수 있고, 이로 인해 폴리이미드 필름의 물리적 특성이 저하될 수 있다. 이에, 고분자량의 실록산 디아민을 첨가하는 경우에는 relaxation segment가 분자 내에 크게 형성될 수 있으며, 따라서 저분자량을 첨가하는 것에 비해 적은 함량으로도 효과적으로 스트레스 완화 효과를 나타낼 수 있다. 따라서, 본 발명은 상기 고분자량을 갖는 실록산 구조를 갖는 화학식 2의 화합물을 사용함으로써, 폴리이미드 매트릭스상에 상 분리 없이 보다 고르게 분포될 수 있다.

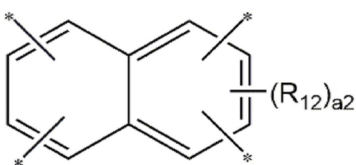
[0190] 일 실시예에 따르면, 상기 폴리이미드 전구체를 중합하기 위해 사용되는 산이무수물은 테트라카르복실산 이무수물이 사용될 수 있으며, 예를 들면, 상기 테트라카르복실산 이무수물로서, 분자내 방향족, 지환족, 또는 지방족의 4가 유기기, 또는 이들의 조합기로서, 지방족, 지환족 또는 방향족의 4가 유기기가 가교구조를 통해 서로 연결된 4가 유기기를 포함하는 테트라카르복실산 이무수물을 사용할 수 있다. 바람직하게는 일환식 또는 다환식 방향족, 일환식 또는 다환식 지환족, 또는 이들 중 둘 이상이 단일결합 또는 관능기로 연결된 구조를 갖는 산이무수물을 포함할 수 있다. 또는, 방향족, 지환족 등의 고리구조가 단독, 또는 집합(fused)된 복소환 고리 구조, 또는 단일결합으로 연결된 구조와 같은 강직(rigid)한 구조를 갖는 4가 유기기를 포함하는 것일 수 있다:

[0191] [화학식 3a]



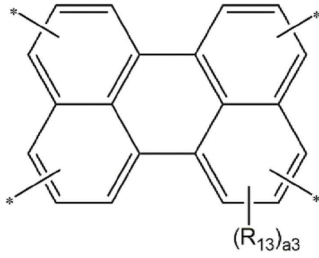
[0192]

[0193] [화학식 3b]



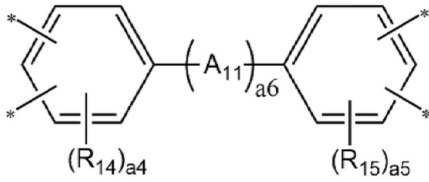
[0194]

[0195] [화학식 3c]



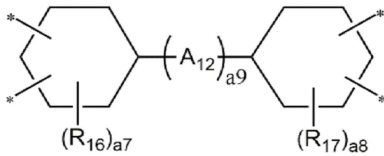
[0196]

[0197] [화학식 3d]



[0198]

[0199] [화학식 3e]



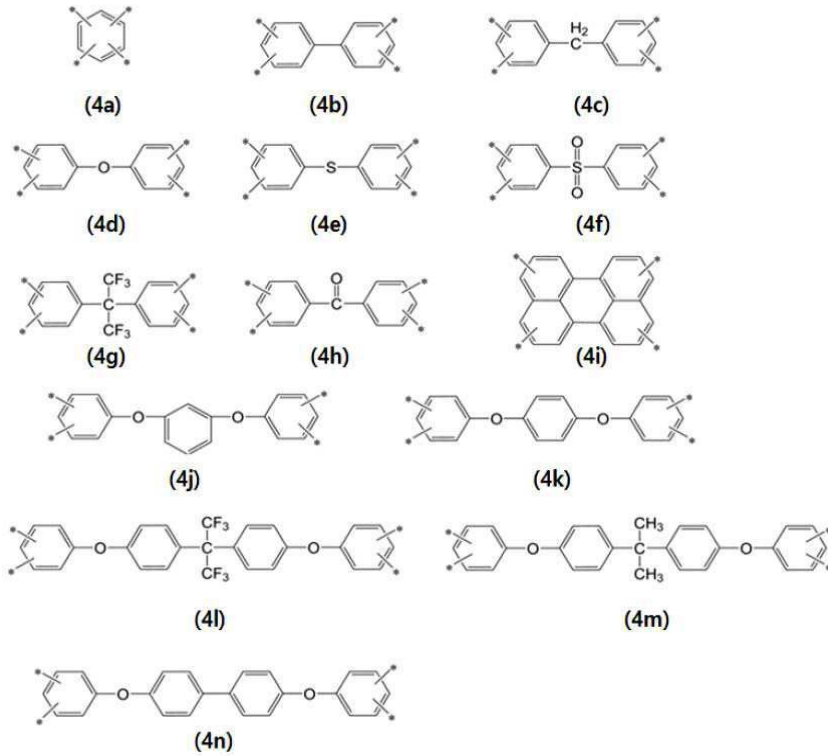
[0200]

[0201] 상기 화학식 3a 내지 3e에서, R₁₁ 내지 R₁₇은 각각 독립적으로 -F, -Cl, -Br 및 -I로부터 선택되는 할로젠 원자, 하이드록실기(-OH), 티올기(-SH), 니트로기(-NO₂), 시아노기, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 1 내지 4의 할로게노알콕시, 탄소수 1 내지 10의 할로게노알킬, 탄소수 6 내지 20의 아릴기에서 선택되는 것일 수 있고,

[0202] a₁은 0 내지 2의 정수, a₂는 0 내지 4의 정수, a₃는 0 내지 8의 정수, a₄ 및 a₅는 각각 독립적으로 0 내지 3의 정수, a₆ 및 a₉는 각각 독립적으로 0 내지 3의 정수, 그리고 a₇ 및 a₈은 각각 독립적으로 0 내지 7의 정수일 수 있으며,

[0203] A₁₁ 및 A₁₂는 각각 독립적으로 단일결합, -O-, -CR'R"-(이때, R' 및 R"은 각각 독립적으로 수소원자, 탄소수 1 내지 10의 알킬기(예를 들면, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, tert-부틸기, 펜틸기 등) 및 탄소수 1 내지 10의 할로알킬기(예를 들면, 트리플루오로메틸기 등)로 이루어진 군으로부터 선택되는 것임), -C(=O)-, -C(=O)O-, -C(=O)NH-, -S-, -SO-, -SO₂-, -O[CH₂CH₂O]_y-(y는 1 내지 44의 정수임), -NH(C=O)NH-, -NH(C=O)O-, 탄소수 6 내지 18의 일환식 또는 다환식의 시클로알킬렌기(예를 들면, 시클로헥실렌기 등), 탄소수 6 내지 18의 일환식 또는 다환식의 아릴렌기(예를 들면, 페닐렌기, 나프탈렌기, 플루오레닐렌기등), 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[0204] 또는, 상기 테트라카르복실산 이무수물은 하기 화학식 4a 내지 4n으로 이루어진 군으로부터 선택되는 4가 유기기를 포함하는 것일 수 있다.



[0205]

[0206]

상기 화학식 4a 내지 4n의 4가 유기기내 1 이상의 수소원자는 -F, -Cl, -Br 및 -I로부터 선택되는 할로겐 원자, 하이드록실기(-OH), 티올기(-SH), 니트로기(-NO₂), 시아노기, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 1 내지 4의 할로게노알킬기, 탄소수 1 내지 10의 할로게노알킬, 탄소수 6 내지 20의 아릴기에서 선택되는 치환체로 치환될 수 있다. 예를 들면, 상기 할로겐 원자는 플루오로(-F)일 수 있으며, 할로게노알킬기는 플루오로 원자를 포함하는 탄소수 1 내지 10의 플루오로알킬기로서, 플루오로메틸기, 퍼플루오로에틸기, 트리플루오로메틸기 등에서 선택되는 것일 수 있으며, 상기 알킬기는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, t-부틸기, 펜틸기, 헥실기에서 선택되는 것일 수 있고, 상기 아릴기는 페닐기, 나프탈레닐기에서 선택되는 것일 수 있으며, 보다 바람직하게는 플루오로원자 및 플루오로알킬기 등의 플루오로 원자를 포함하는 치환기일 수 있다.

[0207]

또는, 상기 테트라카르복실산 이무수물은, 방향족 고리 또는 지방족 구조가 각각의 고리구조가 강직(rigid)한 구조, 즉, 단일 고리 구조, 각각의 고리가 단일결합으로 결합된 구조 또는 각각의 고리가 직접적으로 연결된 복소환 구조를 포함하는 4가 유기기를 포함하는 것일 수 있다.

[0208]

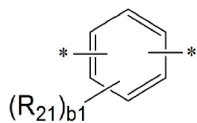
일 실시예에 따르면, 폴리이미드 전구체 중합시 상기 화학식 1디아민의 이외에 1종 이상의 디아민이 더 포함될 수 있으며, 예를 들면, 탄소수 6 내지 24의 일환식 또는 다환식 방향족 2가 유기기, 탄소수 6 내지 18의 일환식 또는 다환식 지환족 2가 유기기, 또는 이들 중 둘 이상이 단일결합이나 관능기로 연결된 구조를 포함하는 2가 유기기 선택되는 2가 유기기 구조를 포함하는 디아민을 포함할 수 있으며, 또는, 방향족, 지환족 등의 고리구조 화합물이 단독, 또는 접합(fused)된 복소환 고리 구조, 또는 단일결합으로 연결된 구조와 같은 강직(rigid)한 구조를 갖는 2가 유기기로부터 선택되는 것일 수 있다.

[0209]

예를 들면, 상기 디아민은, 하기 화학식 5a 내지 5e 로부터 선택되는 2가 유기기를 포함하는 것일 수 있다.

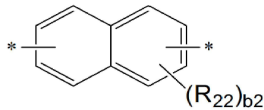
[0210]

[화학식 5a]



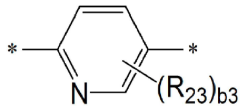
[0211]

[0212] [화학식 5b]



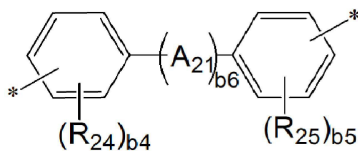
[0213]

[0214] [화학식 5c]



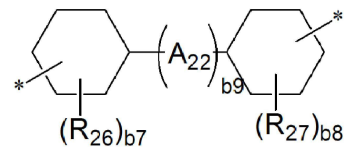
[0215]

[0216] [화학식 5d]



[0217]

[0218] [화학식 5e]



[0219]

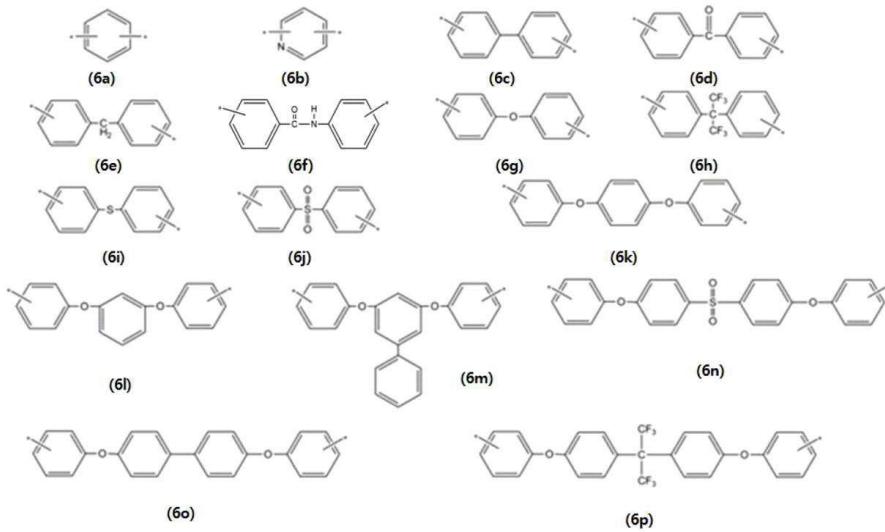
[0220] 상기 화학식 5a 내지 5e에서,

[0221] R_{21} 내지 R_{27} 은 각각 독립적으로 -F, -Cl, -Br 및 -I로부터 선택되는 할로겐 원자, 하이드록실기(-OH), 티올기(-SH), 니트로기(-NO₂), 시아노기, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 1 내지 4의 할로게노알콕시, 탄소수 1 내지 10의 할로게노알킬, 탄소수 6 내지 20의 아릴기로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[0222] A_{21} 및 A_{22} 는 각각 독립적으로 단일결합, -O-, -CR'R"- (이때, R' 및 R"은 각각 독립적으로 수소원자, 탄소수 1 내지 10의 알킬기(예를 들면, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, tert-부틸기, 펜틸기 등) 및 탄소수 1 내지 10의 할로알킬기(예를 들면, 트리플루오로메틸기 등)로 이루어진 군으로부터 선택되는 것임), -C(=O)-, -C(=O)O-, -C(=O)NH-, -S-, -SO-, -SO₂-, -O[CH₂CH₂O]_y- (y는 1 내지 44의 정수임), -NH(C=O)NH-, -NH(C=O)O-, 탄소수 6 내지 18의 일환식 또는 다환식의 시클로알킬렌기(예를 들면, 시클로헥실렌기 등), 탄소수 6 내지 18의 일환식 또는 다환식의 아릴렌기(예를 들면, 페닐렌기, 나프탈렌기, 플루오렌닐렌기 등), 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택될 수 있으며,

[0223] b_1 은 0 내지 4의 정수이고, b_2 는 0 내지 6의 정수이며, b_3 은 0 내지 3의 정수이고, b_4 및 b_5 는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이고, b_7 및 b_8 은 각각 독립적으로 0 내지 9의 정수이고, b_6 및 b_9 는 각각 독립적으로 0 내지 3의 정수이다.

[0224] 예를 들면, 상기 디아민은 하기 화학식 6a 내지 6p로부터 선택되는 2가 유기기를 포함하는 것일 수 있다.



[0225]

[0226] 또는, 상기 디아민은 방향족 고리 또는 지방족 구조가 강직(rigid)한 사슬구조를 형성하는 2가 유기기를 포함하는 것일 수 있으며, 예를 들면, 단일 고리 구조, 각각의 고리가 단일결합으로 결합된 구조 또는 각각의 고리가 직접적으로 접합(fused)된 복소환 고리 구조를 포함하는 2가 유기기 구조를 포함할 수 있다.

[0227] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 테트라카르복실산 이무수물의 총 함량과 상기 디아민의 함량은, 1:1.1~1.1:1 몰 비로 반응될 수 있으며, 바람직하게는, 반응성 향상 및 공정성 향상을 위해, 상기 테트라카르복실산 이무수물의 총 함량이 디아민에 비해 과량으로 반응되거나, 또는 디아민의 함량이 테트라카르복실산 이무수물의 총 함량에 비해 과량으로 반응되는 것이 바람직하다.

[0228] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 테트라카르복실산 이무수물의 총 함량과 디아민의 함량의 몰비는 1:0.98 내지 0.98:1, 바람직하게는 1:0.99 내지 0.99:1으로 반응되는 것이 바람직할 수 있다.

[0229] 산이무수물과 다이아민계 화합물의 중합 반응은, 용액 중합 등 통상의 폴리이미드 또는 그 전구체의 중합 방법에 따라 실시될 수 있다.

[0230] 폴리아미산 중합반응시 사용가능한 유기용매로는, 감마-부티로락톤, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 메틸에틸케톤, 시클로헥사논, 시클로펜타논, 4-하이드록시-4-메틸-2-펜타논 등의 케톤류; 톨루엔, 크실렌, 테트라메틸벤젠 등의 방향족 탄화수소류; 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노부틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 디프로필렌글리콜디에틸에테르, 트리에틸렌글리콜모노에틸에테르 등의 글리콜에테르류(셀로솔브); 아세트산에틸, 아세트산부틸, 에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 에틸렌글리콜모노부틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 에탄올, 프로판올, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 카르비톨, 디메틸프로피온아마이드(dimethylpropionamide, DMPA), 디에틸프로피온아마이드(diethylpropionamide, DEPA), 디메틸아세트아미드(DMAc), N,N-디에틸아세트아미드, 디메틸포름아미드(DMF), 디에틸포름아미드(DEF), N-메틸피롤리돈(NMP), N-에틸피롤리돈(NEP), N,N-디메틸메톡시아세트아미드, 디메틸술폰, 헥사메틸포스포르아미드, 테트라메틸우레아, N-메틸카프로락탐, 테트라히드로퓨란, m-디옥산, P-디옥산, 1,2-디메톡시에탄, 비스(2-메톡시에틸)에테르, 1,2-비스(2-메톡시에톡시)에탄, 비스[2-(2-메톡시에톡시)]에테르, 에크아미드(Equamide)M100, 에크아미드(Equamide)B100 등일 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

[0231] 일 실시예에 따르면, 상기 중합성분을 중합하는 유기용매로서 25°C 분배계수 LogP가 양수인 용매를 사용할 수 있다. LogP가 양수인 유기용매를 사용함에 따라 메틸페닐실리콘 올리고머가 10중량% 이상으로 포함되는 조성에서도 Tg를 390°C이상의 높은 온도로 유지할 수 있다.

[0232] 또한, 상기와 같은 분배계수가 양수인 유기용매는 플렉서블(flexible)한 폴리이미드 반복구조와 실리콘 올리고머와 같은 실록산 구조를 포함하는 폴리이미드 구조의 극성 차이로 인한 상분리로 인해 발생하는 백탁현상을 감

소시킬 수 있다. 종래에는 이러한 상분리를 해결하기 위해 2종의 유기용매를 사용하였으나, 상기와 같은 유기용매를 사용하는 것 만으로도 백탁현상을 감소시킬 수 있어, 보다 투명한 폴리이미드 필름을 제조할 수 있다.

[0233] 상기한 문제를 해결하기 위해 극성 용매와 비극성 용매를 혼합하여 사용하는 방법도 있으나, 극성 용매의 경우 휘발성이 높은 경향이 있으며, 따라서 제조공정상에서 미리 휘발되는 등의 문제가 발생할 수 있으며, 이 때문에 공정의 재현성이 저하되는 등의 문제가 발생할 수 있을 뿐만 아니라, 상분리 문제를 완전히 개선하지 못할 수 있어, 제조된 폴리이미드 필름의 헤이즈(Haze)가 높아져 투명도가 저하될 수 있다.

[0234] 보다 구체적으로는 용매의 분자가 양쪽친매성을 갖는 구조를 포함하는 용매를 사용함으로써, 극성 용매를 사용함에 따른 공정상의 문제를 해결할 수 있을 뿐만 아니라, 양쪽친매성을 갖는 분자구조로 인해 1종류의 용매만을 사용하더라도 폴리이미드를 고르게 분포시킬 수 있어 상분리로 인한 문제를 해결하는데 매우 적합하며, 이로 인해 헤이즈(Haze) 특성이 현저히 개선된 폴리이미드를 제공할 수 있다.

[0235] 상기 분배계수 값이 양수인 경우에는 용매의 극성이 소수성임을 의미하는데, 본 발명자들의 연구에 따르면 분배계수 값이 양수인 특정 용매를 사용하여 폴리이미드 전구체 조성물을 제조하면, 에지백 현상이 개선되는 것을 알 수 있었다. 또한, 본 발명은 상기와 같이 Log P가 양수를 갖는 용매를 사용함으로써, 레벨링제와 같은 소재의 표면장력 및 도막의 평활성을 조절하는 첨가제를 사용하지 않고도 용액의 에지백 현상을 제어할 수 있으며, 이는 첨가제 등의 부가적인 첨가제를 사용하지 않으므로 최종 생성물에 저분자 물질이 함유되는 등의 품질 및 공정상의 문제를 제거할 수 있을 뿐만 아니라 보다 효율적으로 균일한 특성을 갖는 폴리이미드 필름을 형성할 수 있는 효과가 있다.

[0236] 예를 들면, 폴리이미드 전구체 조성물을 유리기관에 코팅하는 공정에 있어서, 경화시 또는 습도조건의 코팅액의 방치조건에서 코팅층의 수축으로 인한 에지백 현상이 발생할 수 있다. 이러한 코팅 용액의 에지백 현상은 필름의 두께의 편차를 초래할 수 있어, 이에 의한 필름의 내굴곡성의 부족으로 필름이 끊어지거나 컷팅시 모서리가 부스러지는 현상이 나타나 공정상의 작업성이 나쁘고 수율이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.

[0237] 또한, 기관상에 도포된 폴리이미드 전구체 조성물에 극성을 갖는 미세 이물질이 유입되는 경우, Log P가 음수인 극성의 용매를 포함하는 폴리이미드 전구체 조성물에서는 상기 이물질이 갖는 극성에 의해 이물질의 위치를 기준으로 산발적인 코팅의 균열 또는 두께변화가 일어날 수 있으나, Log P가 양수인 소수성의 용매를 사용하는 경우에는 극성을 갖는 미세 이물질이 유입되는 경우에도 코팅의 균열로 인한 두께변화 등의 발생이 감소 또는 억제될 수 있다.

[0238] 구체적으로, Log P가 양수인 용매를 포함하는 폴리이미드 전구체 조성물은, 하기 식 1로 정의되는 에지백율(edge back ratio)이 0% 내지 0.1% 이하일 수 있다.

[0239] [식 1]

[0240]
$$\text{에지백율(\%)} = [(A-B)/A] \times 100$$

[0241] 상기 식 1에 있어서,

[0242] A: 기관 (100mm × 100mm) 상에 폴리이미드 전구체 조성물이 완전히 코팅된 상태에서의 면적이고,

[0243] B: 폴리이미드 전구체 조성물 또는 PI 필름이 코팅된 기관의 가장자리 끝단 에서부터 에지백 현상이 발생한 후의 면적이다.

[0244] 이러한 폴리이미드 전구체 조성물 및 필름의 에지백(edge back) 현상은 폴리이미드 전구체 조성물 용액을 코팅한 후 30분 이내에 발생할 수 있으며, 특히, 가장자리부터 말려 들어가기 시작함으로써 가장자리의 두께를 두껍게 만들 수 있다.

[0245] 본 발명에 따른 폴리이미드 전구체 조성물을 기관에 코팅한 후 10분 이상, 예를 들면 10분 이상, 예를 들면 40분 이상의 시간 동안 습도조건에서 방치한 후의 상기 코팅된 수지 조성물 용액의 에지백율이 0.1% 이하일 수 있으며, 예를 들면, 20 ~ 30℃의 온도에서, 40% 이상의 습도조건, 보다 구체적으로는 40% 내지 80% 범위의 습도조건, 즉, 40%, 50%, 60%, 70%, 80% 각각의 습도 조건에서, 예를 들면, 50%의 습도조건에서 10 내지 50분간 방치된 이후에도 0.1% 이하의 매우 작은 에지백율을 나타낼 수 있으며, 바람직하게는 0.05%, 보다 바람직하게는 거의 0%에 가까운 에지백율을 나타낼 수 있다.상기와 같은 에지백율은 경화 이후에도 유지되는 것이며, 예를 들면, 폴리이미드 전구체 조성물을 기관에 코팅한 후 10분 이상, 예를 들면 20 ~ 30℃의 온도에서, 40% 이상의 습도조건, 보다 구체적으로는 40% 내지 80% 범위의 습도조건, 즉, 40%, 50%, 60%, 70%, 80% 각각의 습도 조건에

서, 예를 들면 50%의 습도조건에서 10 내지 50분간 방치한 후 경화된 폴리이미드 필름의 에지백율이 0.1% 이하 일 수 있으며, 즉, 열처리에 의한 경화 공정에서도 에지백 현상이 거의 일어나지 않거나 없을 수 있으며, 구체적으로는, 0.05%, 보다 바람직하게는 거의 0%에 가까운 에지백율을 나타낼 수 있다.

- [0246] 본 발명에 따른 폴리이미드 전구체 조성물은 이러한 에지백(edge back) 현상을 해결함으로써, 보다 균일한 특성을 갖는 폴리이미드 필름을 수득할 수 있어 제조공정의 수율을 보다 향상시킬 수 있다.
- [0247] 또한, 본 발명에 따른 용매의 밀도는 ASTM D1475의 표준측정방법으로 측정하였을 때, $1\text{g}/\text{cm}^3$ 이하일 수 있으며, 밀도가 $1\text{g}/\text{cm}^3$ 이상의 값을 갖는 경우에는 상대점도가 높아질 수 있어 공정상 효율성이 감소할 수 있다.
- [0248] 상기 LogP가 양수인 용매는, 예를 들면, N,N-디에틸아세트아마이드(N,N-diethylacetamide, DEAc), N,N-디에틸포름아마이드(N,N-diethylformamide, DEF), N-에틸피롤리돈(N-ethylpyrrolidone, NEP), 디메틸프로피온아마이드(DMPA) 및 디에틸프로피온아마이드(DEPA) 중에서 선택되는 하나 이상일 수 있다.
- [0249] 상기 유기용매는 비점이 300°C 이하일 수 있으며, 보다 구체적으로 분배계수 LogP 값은 0.01 내지 3, 또는 0.01 내지 2, 또는 0.1 내지 2 일 수 있다.
- [0250] 상기 분배계수는 ACD/Labs 사의 ACD/Percepta platform의 ACD/LogP module을 사용하여 계산될 수 있으며, ACD/LogP module은 분자의 2D 구조를 이용하여 QSPR(Quantitative Structure-Property Relationship) 방법론 기반의 알고리즘을 이용한다.
- [0251] 또한, 크실렌, 톨루엔과 같은 방향족 탄화수소를 더 사용할 수도 있으며, 또한 폴리머의 용해를 촉진시키기 위해서 상기 용매에 상기 용매 총량에 대하여 약 50 중량% 이하의 알칼리 금속염 또는 알칼리토류 금속염을 더 첨가할 수도 있다.
- [0252] 또한, 폴리아믹산 또는 폴리이미드를 합성하는 경우 과잉의 폴리아미노기 또는 산무수물기를 불활성화하기 위해서, 분자 말단을 디카본산무수물 또는 모노아민을 반응시켜, 폴리이미드의 말단을 봉지하는 말단 봉지제를 더 첨가할 수 있다.
- [0253] 상기 테트라카르복실산 이무수물을 디아민과 반응시키는 방법은 용액 중합 등 통상의 폴리이미드 전구체 중합 제조방법에 따라 실시할 수 있으며, 구체적으로는, 디아민을 유기 용매 중에 용해시킨 후, 결과로 수득된 혼합 용액에 테트라카르복실산 이무수물을 첨가하여 중합반응시킴으로써 제조될 수 있다.
- [0254] 상기 중합반응은 비활성 기체 또는 질소 기류 하에 실시될 수 있으며, 무수조건에서 실행될 수 있다.
- [0255] 또한, 상기 중합반응시 반응온도는 -20 내지 80°C , 바람직하게는 0 내지 80°C 에서 실시될 수 있다. 반응온도가 너무 높을 경우 반응성이 높아져 분자량이 커질 수 있으며, 전구체 조성물의 점도가 상승함으로써 공정상으로 불리할 수 있다.
- [0256] 상기한 제조방법에 따라 제조된 폴리아믹산 용액에 필름 형성 공정시의 도포성 등의 공정성을 고려하여 상기 조성물이 적절한 점도를 갖도록 하는 양으로 고형분을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0257] 상기 폴리아믹산을 포함하는 폴리이미드 전구체 조성물은 유기용매 중에 용해된 용액의 형태일 수 있으며, 이러한 형태를 갖는 경우, 예를 들어 폴리이미드 전구체를 유기용매 중에서 합성한 경우에는, 용액은 얻어지는 반응 용액 그 자체여도 되고, 또는 이 반응 용액을 다른 용매로 희석한 것이어도 된다. 또, 폴리이미드 전구체를 고형 분말로서 얻은 경우에는, 이것을 유기 용매에 용해시켜 용액으로 한 것이어도 된다.
- [0258] 일 실시예에 따르면, 전체 폴리이미드 전구체의 함량이 8 내지 25 중량%가 되도록 유기용매를 첨가하여 조성물의 함량을 조절할 수 있으며, 바람직하게는 10 내지 25 중량%, 보다 바람직하게는 10 내지 20 중량% 이하로 조절할 수 있다.
- [0259] 또는, 상기 폴리이미드 전구체 조성물이 3,000cP 이상, 혹은 4,000cP 이상의 점도를 갖도록 조절하는 것일 수 있으며, 상기 폴리이미드 전구체 조성물의 점도는 10,000cP 이하, 바람직하게는 9,000cP 이하, 보다 바람직하게는 8,000cP 이하의 점도를 갖도록 조절하는 것이 바람직하다. 폴리이미드 전구체 조성물의 점도가 10,000cP를 초과할 경우 폴리이미드 필름 가공시 탈포의 효율성이 저하됨으로써, 공정상의 효율뿐만 아니라, 제조된 필름은 기포 발생으로 표면조도가 좋지 않아 전기적, 광학적, 기계적 특성이 저하될 수 있다.
- [0260] 이어서 상기 중합반응의 결과로 수득된 폴리이미드 전구체를 화학적 또는 열적 이미드화 방법을 이용해 이미드

화 시킴으로써 투명 폴리이미드 필름을 제조할 수 있다.

- [0261] 일 실시예에 따르면, 폴리이미드 전구체 조성물을 캐리어 기판 상에 도포하는 단계; 및
- [0262] 상기 폴리이미드 전구체 조성물을 가열 및 경화하는 단계를 포함하는 방법으로 폴리이미드 필름을 제조할 수 있다.
- [0263] 이때, 상기 캐리어 기판으로는 유리, 금속기판 또는 플라스틱 기판 등이 특별한 제한 없이 사용될 수 있으며, 이 중에서도 폴리이미드 전구체에 대한 이미드화 및 경화과정 중 열 및 화학적 안정성이 우수하고, 별도의 이형제 처리 없이도, 경화 후 형성된 폴리이미드계 필름에 대해 손상 없이 용이하게 분리될 수 있는 유리 기판이 바람직할 수 있다.
- [0264] 또, 상기 도포 공정은 통상의 도포 방법에 따라 실시될 수 있으며, 구체적으로는 스핀코팅법, 바코팅법, 롤코팅법, 에어-나이프법, 그라비아법, 리버스 롤법, 키스 롤법, 닥터 블레이드법, 스프레이법, 침지법 또는 솔질법 등이 이용될 수 있다. 이 중에서도 연속 공정이 가능하며, 폴리이미드의 이미드화율을 증가시킬 수 있는 캐스팅법에 의해 실시되는 것이 보다 바람직할 수 있다.
- [0265] 또, 상기 폴리이미드 전구체 조성물은 최종 제조되는 폴리이미드 필름이 디스플레이 기판용으로 적합한 두께를 갖도록 하는 두께 범위로 기판 위에 도포될 수 있다.
- [0266] 구체적으로는 10 내지 30 μ m의 두께가 되도록 하는 양으로 도포될 수 있다. 상기 폴리이미드 전구체 조성물 도포 후, 경화 공정에 앞서 폴리이미드 전구체 조성물 내에 존재하는 용매를 제거하기 위한 건조공정이 선택적으로 더 실시될 수 있다.
- [0267] 상기 건조공정은 통상의 방법에 따라 실시될 수 있으며, 구체적으로 140 $^{\circ}$ C 이하, 혹은 80 $^{\circ}$ C 내지 140 $^{\circ}$ C의 온도에서 실시될 수 있다. 건조 공정의 실시 온도가 80 $^{\circ}$ C 미만이면 건조 공정이 길어지고, 140 $^{\circ}$ C를 초과할 경우 이미드화가 급격히 진행되어 균일한 두께의 폴리이미드 필름 형성이 어렵다.
- [0268] 이어서, 상기 기판에 도포된 폴리이미드 전구체 조성물은 IR오븐, 열풍오븐이나 핫 플레이트 위에서 열처리되며, 이때, 상기 열처리 온도는 300 내지 500 $^{\circ}$ C, 바람직하게는 320 내지 480 $^{\circ}$ C 온도범위일 수 있으며, 상기 온도범위 내에서 다단계 가열처리로 진행될 수도 있다. 상기 열처리 공정은 20분 내지 70분 동안 진행될 수 있으며, 바람직하게는 20분 내지 60분 정도의 시간 동안 진행될 수 있다.
- [0269] 상기와 같이 제조된 폴리이미드 필름의 경화 직후 잔류응력은 40MPa 이하일 수 있으며, 상기 폴리이미드 필름을 상기 폴리이미드 필름을 25 $^{\circ}$ C 50% 습도 조건에서 3시간 방치한 후의 잔류응력 변화값이 5MPa 이하일 수 있다.
- [0270] 상기 폴리이미드 필름의 황색도는 15 이하일 수 있으며, 바람직하게는 13 이하일 수 있다. 또한, 상기 폴리이미드 필름의 헤이즈(Haze)는 2이하일 수 있고, 바람직하게는 1 이하일 수 있다.
- [0271] 또한, 상기 폴리이미드 필름의 450 nm에서의 투과도는 75% 이상일 수 있으며, 550 nm에서의 투과도는 85% 이상일 수 있고, 630 nm에서의 투과도는 90% 이상일 수 있다.
- [0272] 또한, 상기 폴리이미드 필름의 532nm에서의 면방향 굴절률은 1.73 이상일 수 있으며, 바람직하게는 1.74 이상일 수 있고, 두께 방향 굴절률은 1.53 이상, 바람직하게는 1.54 이상일 수 있다.
- [0273] 상기 폴리이미드 필름은 내열성이 높을 수 있으며, 예를 들면, 질량감소가 1% 일어나는 열분해온도(Td_{1%})가 500 $^{\circ}$ C 이상일 수 있다.
- [0274] 상기 폴리이미드 필름은 모듈러스가 3 내지 6 GPa일 수 있다. 상기 모듈러스(탄성율)이 0.1Gpa 미만이면, 필름의 강성이 낮아 외부 충격에 쉽게 깨지기 쉽고, 상기 탄성율이 6 GPa을 초과하면, 커버레이 필름의 강성은 우수하지만 충분한 유연성을 확보할 수 없는 문제가 발생할 수 있다.
- [0275] 또한, 상기 폴리이미드 필름의 연신율은 20% 이상이며, 바람직하게는 50% 이상이며, 인장강도가 130 MPa 이상, 바람직하게는 140 MPa이상일 수 있다.
- [0276] 또한, 본 발명에 따른 폴리이미드 필름은 온도변화에 따른 열안정성이 우수할 수 있으며, 예를 들면, 100 $^{\circ}$ C 내지 350 $^{\circ}$ C 온도범위에서 가열 및 냉각 공정을 n+1회 거친 후의 열팽창계수가 -10 내지 100 ppm/ $^{\circ}$ C의 값을 가질 수 있으며, 바람직하게는 -7 내지 90 ppm/ $^{\circ}$ C의 값, 보다 바람직하게는 80 ppm/ $^{\circ}$ C 이하일 수 있다(이때, n은 0이상의 정수).
- [0277] 예를 들면, 본 발명에 따른 폴리이미드 필름은 12 ppm/ $^{\circ}$ C 이하의 CTE값을 가질 수 있으며, 바람직하게는 0 내지

12 ppm/°C의 값을 갖는 것일 수 있다.

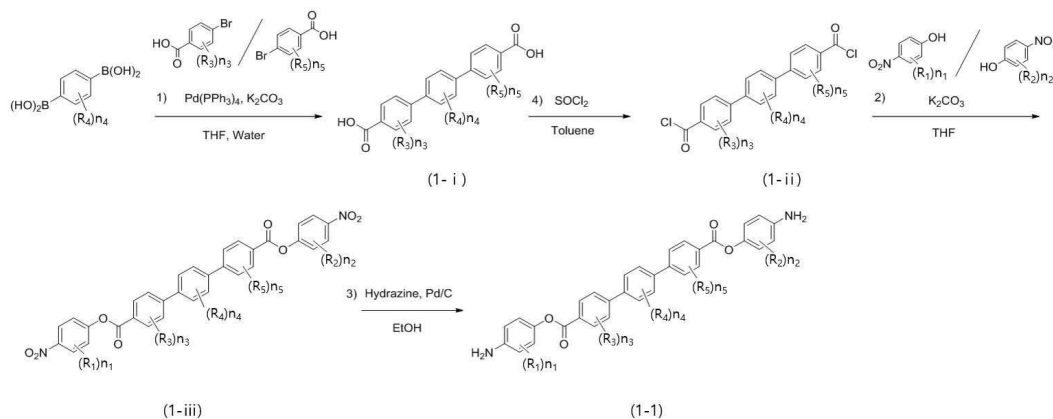
- [0278] 본 발명의 폴리이미드 필름은 열팽창율이 12ppm/°C 이하로 낮기 때문에, 온도변화에 의한 필름의 팽창 및 수축 현상이 최소화될 수 있으며, 따라서, 이러한 팽창 및 수축 현상에 의해 발생할 수 있는 기관의 휨과 같은 현상을 감소시킴으로써 유리 기관과 박리되는 등의 공정상의 문제점을 최소화할 수 있다.
- [0279] 또한, 본 발명에 따른 폴리이미드 필름은 두께방향 위상차(Rth)가 -150nm 내지 +150nm의 값, 바람직하게는 -130nm 내지 +130nm를 가짐으로써 광학적 등방성을 나타낼 수 있어 시감성이 향상될 수 있다.
- [0280] 일 실시예에 따르면, 상기 폴리이미드 필름은 캐리어 기관과의 접착력이 5 gf/in 이상일 수 있으며, 바람직하게는 10 gf/in 이상일 수 있다.
- [0281] 또한, 본 발명은,
- [0282] 상기 폴리이미드 전구체 조성물을 캐리어 기관상에 도포하는 단계;
- [0283] 상기 폴리이미드 전구체 조성물을 가열하여 폴리이미산을 이미드화함으로써 폴리이미드 필름을 형성하는 단계;
- [0284] 상기 폴리이미드 필름 상에 소자를 형성하는 단계; 및
- [0285] 상기 소자가 형성된 폴리이미드 필름을 상기 캐리어 기관으로부터 박리하는 단계를 포함하는 플렉서블 디바이스의 제조공정을 제공한다.
- [0286] 특히, 상기 플렉서블 디바이스의 제조공정은 LTPS(low temperature polysilicon) 공정, ITO 공정 또는 Oxide 공정을 포함할 수 있다.
- [0287] 예를 들면, 폴리이미드 필름상에 SiO₂를 포함하는 차단층을 형성하는 단계;
- [0288] 상기 차단층 상에 a-Si(Amorphous silicon)박막을 증착하는 단계;
- [0289] 상기 증착된 a-Si박막을 450±50°C의 온도에서 열처리하는 탈수소 어닐링 단계; 및
- [0290] 상기 a-Si 박막을 엑시머 레이저 등으로 결정화시키는 단계를 포함하는 LTPS 박막제조공정 이후, 레이저 박리 등으로 캐리어 기관과 폴리이미드 필름을 박리함으로써, LTPS층을 포함하는 플렉서블 디바이스를 얻을 수 있다.
- [0291] 산화물 박막 공정은 실리콘을 이용한 공정에 비해 낮은 온도에서 열처리될 수 있으며, 예를 들면, ITO TFT공정의 열처리 온도는 240°C±50°C일 수 있고, Oxide TFT공정의 열처리 온도는 350°C±50°C일 수 있다.

[0293] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

[0294] <합성예 1>

[0295] 하기 반응식 1-1과 같은 방법으로 화학식 1-1의 화합물을 제조하였다.

[0296] [반응식 1-1]



[0297]

[0298] 구체적으로, 보로닉애시드를 포함한 출발물질과 브롬을 포함한 출발물질을 테트라히드로퓨란 용매에 용해시키고, 포타슘카보네이트 3당량을 물에 용해시켜서 같이 가열 교반시켰다. 촉매로 테트라키스팔라듐 트리페닐포스핀을 5mol% 사용하였다. TLC를 통해 반응을 확인하였다. 반응이 종료되면 유기층과 수층을 분리해 무수 마그네슘설페이트를 사용해 유기층의 수분을 제거하였다. 감압증류장치를 통해 용매를 증발시키고 컬럼 크로마토그래피를 통해 정제하여 화학식 1-i의 화합물을 제조하였다.

[0299] 상기 카복실릭애시드를 포함하는 화학식 1-i의 화합물을 무수 톨루엔 용매에 용해시킨 후 티오닐클로라이드 (SOCl₂)를 천천히 적가하였다. 출발물질이 사라질 때까지 가열 교반한 후, 감압증류를 통해 용매를 제거하고 화학식 1-ii의 화합물을 얻었다.

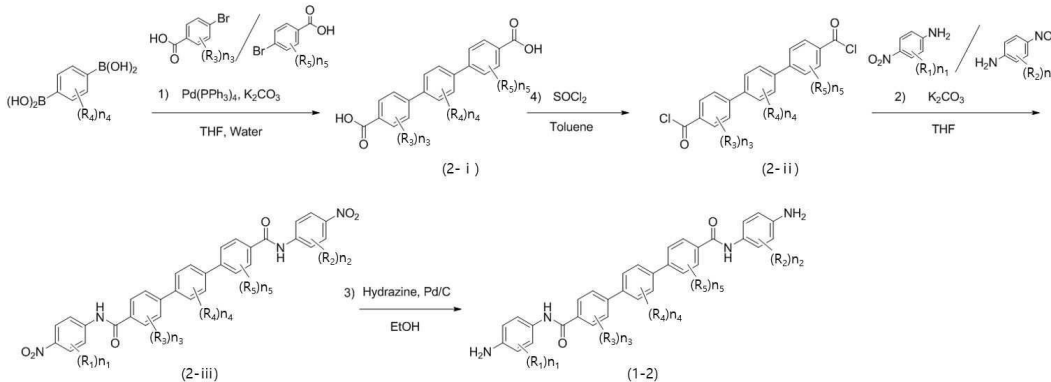
[0300] 상기 화학식 1-ii의 화합물을 포함한 출발물질과 히드록시기 및 니트로기를 포함한 출발물질을 테트라히드로퓨란 용매에 용해시키고 포타슘카보네이트 2당량을 넣어 가열 교반시켜 화학식 1-iii의 화합물을 제조하였다. 반응은 TLC를 통해 확인하고 반응이 종료되면 물을 첨가해 염을 제거한다. 유기층은 무수 마그네슘설페이트를 사용해 수분을 제거하고, 감압 증류장치를 통해 용매를 증발시킨다. 컬럼 크로마토그래피를 통해 정제하였다.

[0301] 니트로기를 포함한 화학식 1-iii의 출발물질을 에탄올 용매에 넣고 Pd/C를 3wt% 첨가하였다. 이 후 하이드라진 10당량을 천천히 적가한 후 가열하였다. 반응은 TLC를 통해 확인하고 반응이 종료된 후 상온으로 식혀 필터하였다. 얻어진 고체를 테트라히드로퓨란 용매에 완전히 용해시킨 후 셀라이트를 사용해 다시 필터하여 사용한 Pd/C를 제거하였다. 용매는 감압 증류장치를 통해 제거하고 얻어진 고체를 필터하여 화학식 1-1의 화합물을 얻었다.

[0303] <합성에 2>

[0304] 하기 반응식 2-1와 같은 방법으로 화학식 1-2의 화합물을 제조하였다.

[0305] [반응식 2-1]



[0306]

[0307] 구체적으로, 보로닉애시드를 포함한 출발물질과 브롬을 포함한 출발물질을 테트라히드로퓨란 용매에 용해시키고, 포타슘카보네이트 3당량을 물에 용해시켜서 같이 가열 교반시켰다. 촉매로 테트라키스팔라듐 트리페닐포스핀을 5mol% 사용하였다. TLC를 통해 반응을 확인하였다. 반응이 종료되면 유기층과 수층을 분리해 무수 마그네슘설페이트를 사용해 유기층의 수분을 제거하였다. 감압증류장치를 통해 용매를 증발시키고 컬럼 크로마토그래피를 통해 정제하여 화학식 2-i의 화합물을 제조하였다.

[0308] 상기 카복실릭애시드를 포함하는 화학식 2-i의 화합물을 무수 톨루엔 용매에 용해시킨 후 티오닐클로라이드 (SOCl₂)를 천천히 적가하였다. 출발물질이 사라질 때까지 가열 교반한 후, 감압증류를 통해 용매를 제거하고 화학식 2-ii의 화합물을 얻었다.

[0309] 상기 화학식 2-ii의 화합물을 포함한 출발물질과 아민기 및 니트로기를 포함한 출발물질을 테트라히드로퓨란 용매에 용해시키고 포타슘카보네이트 2당량을 넣어 가열 교반시켜 화학식 2-iii의 화합물을 제조하였다. 반응은 TLC를 통해 확인하고 반응이 종료되면 물을 첨가해 염을 제거한다. 유기층은 무수 마그네슘설페이트를 사용해 수분을 제거하고, 감압 증류장치를 통해 용매를 증발시킨다. 컬럼 크로마토그래피를 통해 정제하였다.

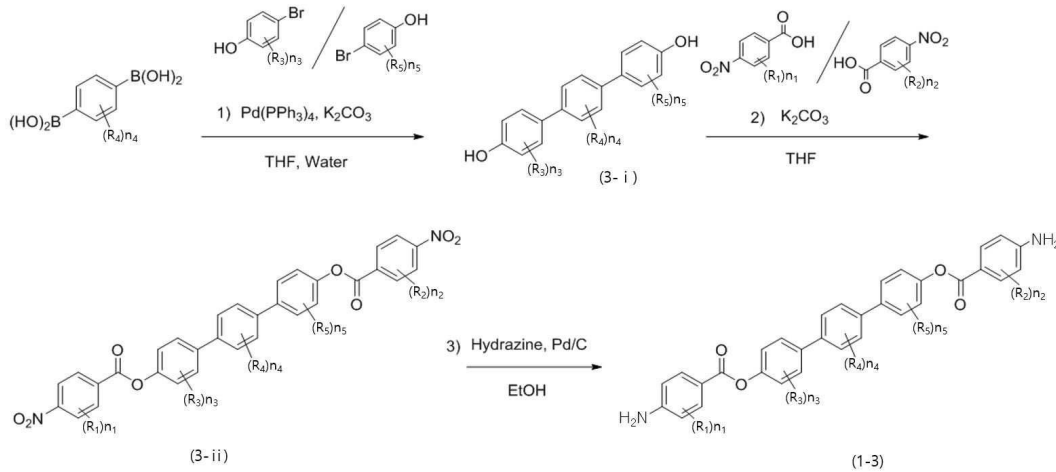
[0310] 니트로기를 포함한 화학식 2-iii의 출발물질을 에탄올 용매에 넣고 Pd/C를 3wt % 첨가하였다. 이 후 하이드라진 10당량을 천천히 적가한 후 가열하였다. 반응은 TLC를 통해 확인하고 반응이 종료된 후 상온으로 식혀 필터하였

다. 얻어진 고체를 테트라히드로퓨란 용매에 완전히 용해시킨 후 셀라이트를 사용해 다시 필터하여 사용한 Pd/C를 제거하였다. 용매는 감압 증류장치를 통해 제거하고 얻어진 고체를 필터하여 화학식 1-2의 화합물을 얻었다.

[0312] <합성예 3>

[0313] 하기 반응식 3-1과 같은 방법으로 화학식 1-3의 화합물을 제조하였다.

[0314] [반응식 3-1]



[0315]

[0316] 구체적으로, 보로닉에시드를 포함한 출발물질과 브롬을 포함한 출발물질을 테트라히드로퓨란 용매에 용해시키고, 포타슘카보네이트 3당량을 물에 용해시켜서 같이 가열 교반시켰다. 촉매로 테트라키스팔라듐 트리페닐포스핀을 5mol % 사용하였다. TLC를 통해 반응을 확인하였다. 반응이 종료되면 유기층과 수층을 분리해 무수 마그네슘설페이트를 사용해 유기층의 수분을 제거하였다. 감압증류장치를 통해 용매를 증발시키고 컬럼 크로마토그래피를 통해 정제하여 화학식 3-i의 화합물을 제조하였다.

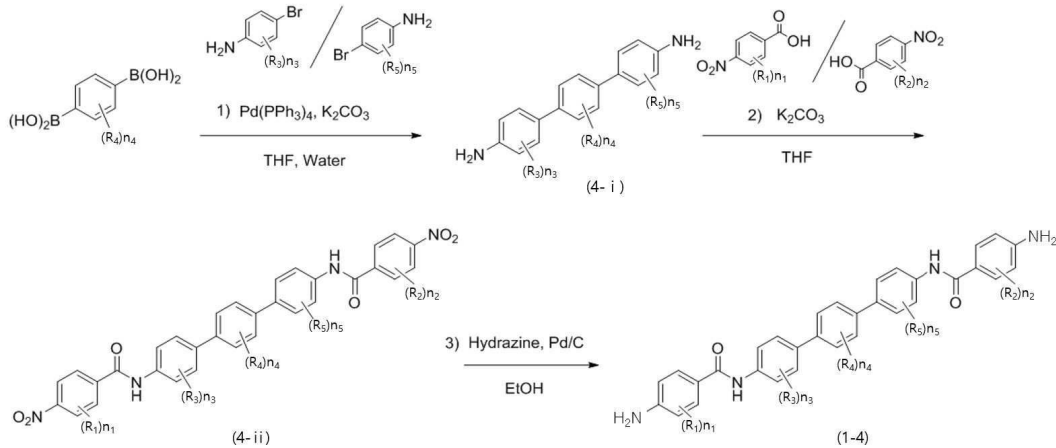
[0317] 상기 화학식 3-i의 화합물을 포함한 출발물질과 카복실릭에시드 및 니트로기를 포함한 출발물질을 테트라히드로퓨란 용매에 용해시키고 포타슘카보네이트 2당량을 넣어 가열 교반시켜 화학식 3-ii의 화합물을 제조하였다. 반응은 TLC를 통해 확인하고 반응이 종료되면 물을 첨가해 염을 제거한다. 유기층은 무수 마그네슘설페이트를 사용해 수분을 제거하고, 감압 증류장치를 통해 용매를 증발시킨다. 컬럼 크로마토그래피를 통해 정제하였다.

[0318] 니트로기를 포함한 화학식 3-ii의 화합물을 에탄올 용매에 넣고 Pd/C를 3wt % 첨가하였다. 이 후 하이드라진 10당량을 천천히 적가한 후 가열하였다. 반응은 TLC를 통해 확인하고 반응이 종료된 후 상온으로 식혀 필터하였다. 얻어진 고체를 테트라히드로퓨란 용매에 완전히 용해시킨 후 셀라이트를 사용해 다시 필터하여 사용한 Pd/C를 제거하였다. 용매는 감압 증류장치를 통해 제거하고 얻어진 고체를 필터하여 화학식 1-3의 화합물을 얻었다.

[0320] <합성예 4>

[0321] 하기 반응식 4-1과 같은 방법으로 화학식 1-4의 화합물을 제조하였다.

[0322] [반응식 4-1]



[0323]

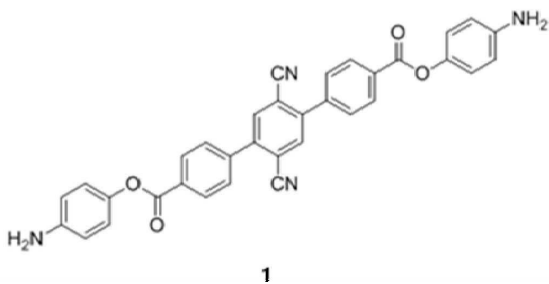
[0324] 구체적으로, 보로닉애시드를 포함한 출발물질과 브롬을 포함한 출발물질을 테트라히드로퓨란 용매에 용해시키고, 포타슘카보네이트 3당량을 물에 용해시켜서 같이 가열 교반시켰다. 촉매로 테트라키스팔라듐 트리페닐포스핀을 5mol % 사용하였다. TLC를 통해 반응을 확인하였다. 반응이 종료되면 유기층과 수층을 분리해 무수 마그네슘설페이트를 사용해 유기층의 수분을 제거하였다. 감압증류장치를 통해 용매를 증발시키고 컬럼 크로마토그래피를 통해 정제하여 화학식 4-i의 화합물을 제조하였다.

[0325] 상기 화학식 4-i의 화합물과 카복실릭애시드 및 니트로기를 포함한 출발물질을 테트라히드로퓨란 용매에 용해시키고 포타슘카보네이트 2당량을 넣어 가열 교반시켜 화학식 4-ii의 화합물을 제조하였다. 반응은 TLC를 통해 확인하고 반응이 종료되면 물을 첨가해 염을 제거한다. 유기층은 무수 마그네슘설페이트를 사용해 수분을 제거하고, 감압 증류장치를 통해 용매를 증발시킨다. 컬럼 크로마토그래피를 통해 정제하였다.

[0326] 니트로기를 포함한 화학식 4-ii의 화합물을 에탄올 용매에 넣고 Pd/C 를 3wt % 첨가하였다. 이 후 하이드라진 10당량을 천천히 적가한 후 가열하였다. 반응은 TLC를 통해 확인하고 반응이 종료된 후 상온으로 식혀 필터하였다. 얻어진 고체를 테트라히드로퓨란 용매에 완전히 용해시킨 후 셀라이트를 사용해 다시 필터하여 사용한 Pd/C 를 제거하였다. 용매는 감압 증류장치를 통해 제거하고 얻어진 고체를 필터하여 화학식 1-4의 화합물을 얻었다.

[0328] <제조예 1>

[0329] 합성예 1의 방법으로 하기 화합물 1의 디아민을 제조하였다.

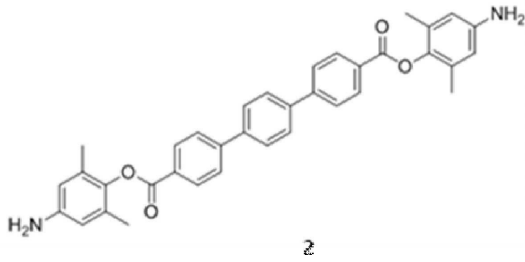


[0330]

[0331] HR LC/MS/MS m/z calcd for $\text{C}_{34}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_4$ (M^+): 550.1641; found: 550.1644

[0333] <제조예 2>

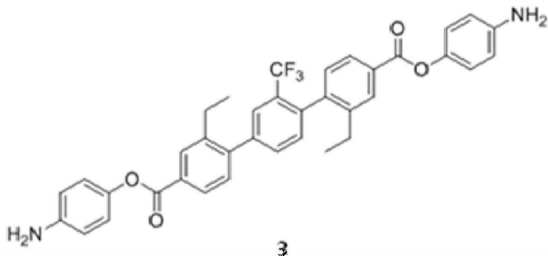
[0334] 합성예 1의 방법으로 하기 화합물 2의 디아민을 제조하였다.



[0335]
 [0336] HR LC/MS/MS m/z calcd for C₃₆H₃₂N₂O₄ (M⁺): 556.2362; found: 556.2364

[0338] <실시예 3>

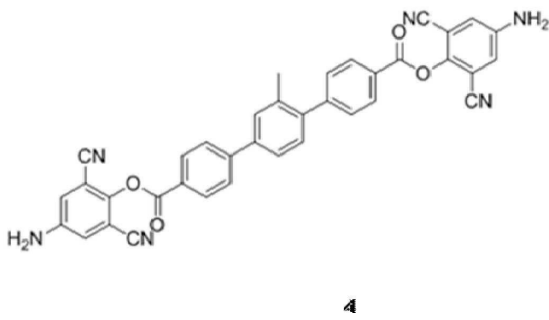
[0339] 합성예 1의 방법으로 하기 화합물 3의 디아민을 제조하였다.



[0340]
 [0341] HR LC/MS/MS m/z calcd for C₃₇H₃₁F₃N₂O₄ (M⁺): 624.2236; found: 624.2240

[0343] <제조예 4>

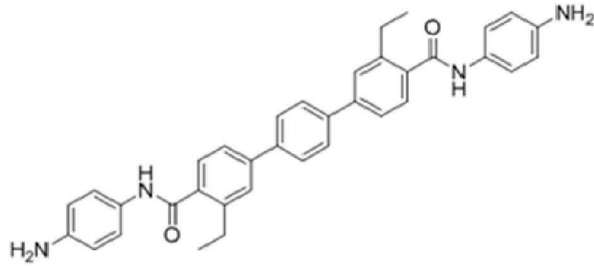
[0344] 합성예 1의 방법으로 하기 화합물 4의 디아민을 제조하였다.



[0345]
 [0346] HR LC/MS/MS m/z calcd for C₃₇H₂₂N₆O₄ (M⁺): 614.1703; found: 614.1705

[0348] <제조예 5>

[0349] 합성예 2의 방법으로 하기 화합물 5의 디아민을 제조하였다.



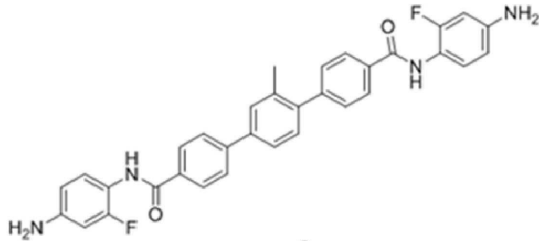
[0350]

5

[0351] HR LC/MS/MS m/z calcd for $C_{36}H_{34}N_4O_2$ (M⁺): 554.2682; found: 554.2683

[0353] <제조예 6>

[0354] 합성예 2의 방법으로 하기 화합물 6의 디아민을 제조하였다.



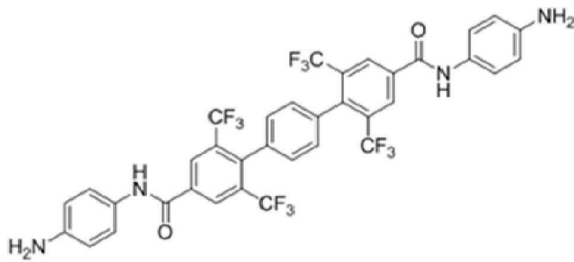
[0355]

6

[0356] HR LC/MS/MS m/z calcd for $C_{33}H_{26}F_2N_4O_2$ (M⁺): 548.2024; found: 548.2027

[0358] <제조예 7>

[0359] 합성예 2의 방법으로 하기 화합물 7의 디아민을 제조하였다.



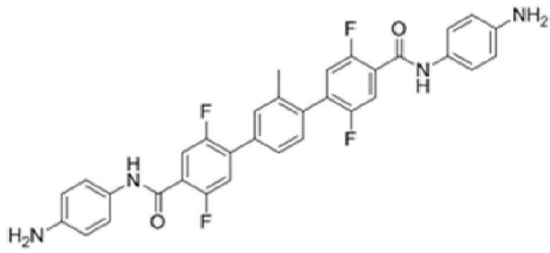
[0360]

7

[0361] HR LC/MS/MS m/z calcd for $C_{36}H_{22}F_{12}N_4O_2$ (M⁺): 770.1551; found: 770.1554

[0363] <제조예 8>

[0364] 합성예 2의 방법으로 하기 화합물 8의 디아민을 제조하였다.



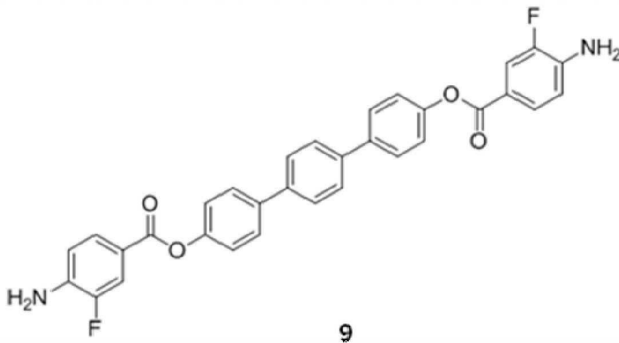
[0365]

※

[0366] HR LC/MS/MS m/z calcd for $C_{33}H_{24}F_4N_4O_2$ (M⁺): 584.1835; found: 584.1837

[0368] <제조예 9>

[0369] 합성예 3의 방법으로 하기 화합물 9의 디아민을 제조하였다.



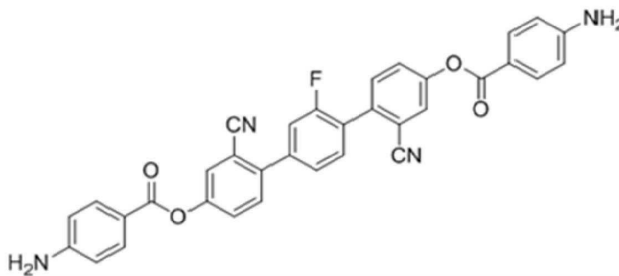
[0370]

9

[0371] HR LC/MS/MS m/z calcd for $C_{32}H_{22}F_2N_2O_4$ (M⁺): 536.1548; found: 536.1550

[0373] <제조예 10>

[0374] 합성예 3의 방법으로 하기 화합물 10의 디아민을 제조하였다.



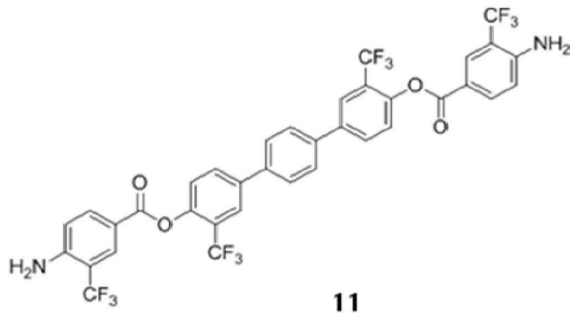
[0375]

10

[0376] HR LC/MS/MS m/z calcd for $C_{34}H_{21}FN_4O_4$ (M⁺): 568.1547; found: 568.1549

[0378] <제조예 11>

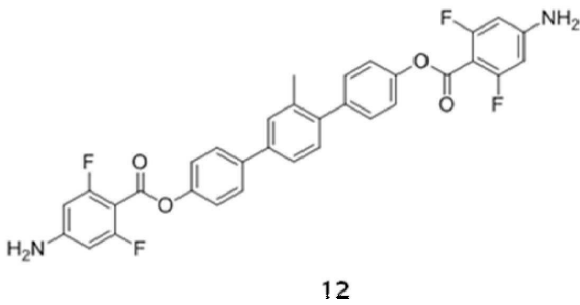
[0379] 합성예 3의 방법으로 하기 화합물 11의 디아민을 제조하였다.



[0380]
 [0381] HR LC/MS/MS m/z calcd for $C_{36}H_{20}F_{12}N_2O_4$ (M⁺): 772.1231; found: 772.1234

[0383] <제조예 12>

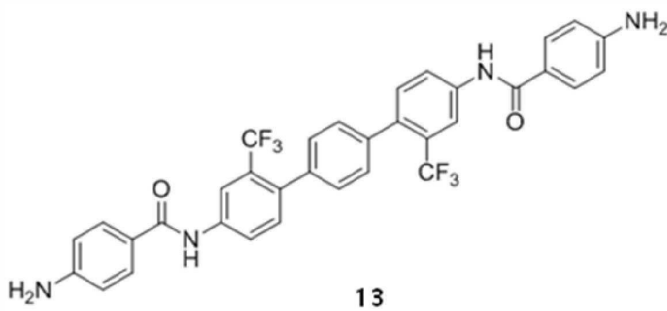
[0384] 합성예 3의 방법으로 하기 화합물 12의 디아민을 제조하였다.



[0385]
 [0386] HR LC/MS/MS m/z calcd for $C_{33}H_{22}F_4N_2O_4$ (M⁺): 586.1516; found: 586.1518

[0388] <제조예 13>

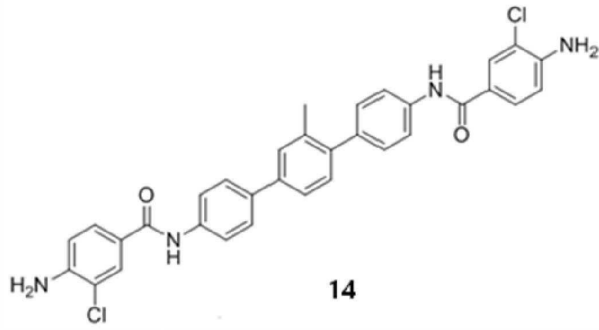
[0389] 합성예 4의 방법으로 하기 화합물 13의 디아민을 제조하였다.



[0390]
 [0391] HR LC/MS/MS m/z calcd for $C_{34}H_{24}F_6N_4O_2$ (M⁺): 634.1803; found: 634.1806

[0393] <제조예 14>

[0394] 합성예 4의 방법으로 하기 화합물 14의 디아민을 제조하였다.

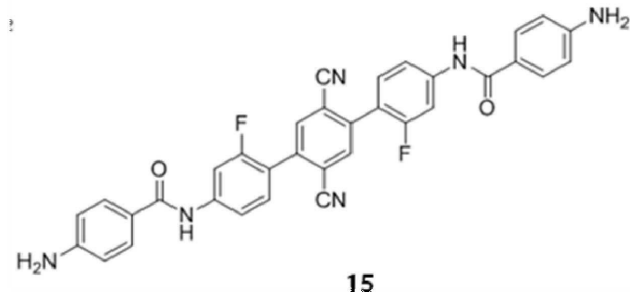


[0395]

[0396] HR LC/MS/MS m/z calcd for $C_{33}H_{26}Cl_2N_4O_2$ (M⁺): 580.1433; found: 580.1434

[0398] <제조예 15>

[0399] 합성예 4의 방법으로 하기 화합물 15의 디아민을 제조하였다.

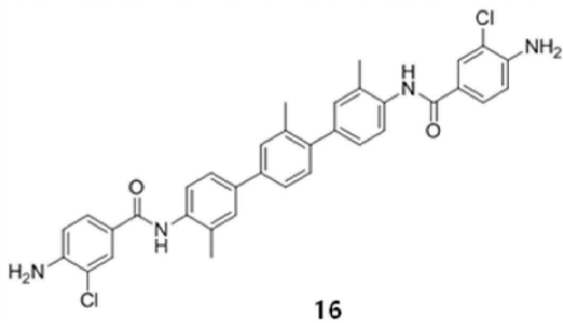


[0400]

[0401] HR LC/MS/MS m/z calcd for $C_{34}H_{22}F_2N_6O_2$ (M⁺): 584.1772; found: 584.1775

[0403] <제조예 16>

[0404] 합성예 4의 방법으로 하기 화합물 16의 디아민을 제조하였다.



[0405]

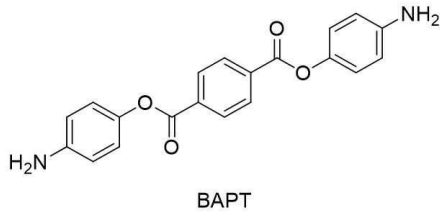
[0406] HR LC/MS/MS m/z calcd for $C_{35}H_{30}Cl_2N_4O_2$ (M⁺): 608.1746; found: 608.1749

[0408] <비교예 1>

[0409] 질소 기류가 흐르는 교반기 내에 유기용매 DEAc를 채운 후, 반응기의 온도를 25℃로 유지한 상태에서 TFMB(2,2'-Bis(trifluoromethyl)benzidine) 1.672mol을 같은 온도에서 첨가하여 용해시켰다. 상기 TFMB가 첨가된 용액에 BPDA 1.672mol을 같은 온도에서 첨가하여 24시간동안 교반하여 폴리이미드 전구체 조성물을 얻었다.

[0411] <비교예 2>

[0412] 질소 기류가 흐르는 교반기 내에 유기용매 DEAc를 채운 후, 반응기의 온도를 25℃로 유지한 상태에서 BAPT 1.537 mol을 같은 온도에서 첨가하여 용해시켰다. 상기 BAPT가 첨가된 용액에 BPDA 1.537 mol을 같은 온도에서 첨가하여 24시간동안 교반하여 폴리이미드 전구체 조성물을 얻었다.



[0413]

[0414] <실시예 1>

[0415] 질소 기류가 흐르는 교반기 내에 유기용매 DEAc를 채운 후, 반응기의 온도를 25℃로 유지한 상태에서 상기 화합물 1의 디아민 0.973mol을 같은 온도에서 첨가하여 용해시켰다. 상기 화합물 1의 디아민이 첨가된 용액에 BPDA 0.973 mol을 같은 온도에서 첨가하여 24시간동안 교반하여 폴리이미드 전구체 조성물을 얻었다.

[0417] <실시예 2>

[0418] 질소 기류가 흐르는 교반기 내에 유기용매 DEAc를 채운 후, 반응기의 온도를 25℃로 유지한 상태에서 상기 화합물 2의 디아민 0.962mol을 같은 온도에서 첨가하여 용해시켰다. 상기 화합물 2의 디아민이 첨가된 용액에 BPDA 0.962mol을 같은 온도에서 첨가하여 24시간동안 교반하여 폴리이미드 전구체 조성물을 얻었다.

[0420] <실시예 3>

[0421] 질소 기류가 흐르는 교반기 내에 유기용매 DEAc를 채운 후, 반응기의 온도를 25℃로 유지한 상태에서 상기 화합물 5의 디아민 0.965mol을 같은 온도에서 첨가하여 용해시켰다. 상기 화합물 5의 디아민이 첨가된 용액에 BPDA 0.965mol을 같은 온도에서 첨가하여 24시간동안 교반하여 폴리이미드 전구체 조성물을 얻었다.

[0423] <실시예 4>

[0424] 질소 기류가 흐르는 교반기 내에 유기용매 DEAc를 채운 후, 반응기의 온도를 25℃로 유지한 상태에서 상기 화합물 8의 디아민 0.916mol을 같은 온도에서 첨가하여 용해시켰다. 상기 화합물 8의 디아민이 첨가된 용액에 BPDA 0.916mol을 같은 온도에서 첨가하여 24시간동안 교반하여 폴리이미드 전구체 조성물을 얻었다.

[0426] <실시예 5>

[0427] 질소 기류가 흐르는 교반기 내에 유기용매 DEAc를 채운 후, 반응기의 온도를 25℃로 유지한 상태에서 상기 화합물 10의 디아민 0.942mol을 같은 온도에서 첨가하여 용해시켰다. 상기 화합물 10의 디아민이 첨가된 용액에 BPDA 0.942mol을 같은 온도에서 첨가하여 24시간동안 교반하여 폴리이미드 전구체 조성물을 얻었다.

[0429] <실시예 6>

[0430] 질소 기류가 흐르는 교반기 내에 유기용매 DEAc를 채운 후, 반응기의 온도를 25℃로 유지한 상태에서 상기 화합물 11의 디아민 0.693 mol을 같은 온도에서 첨가하여 용해시켰다. 상기 화합물 11의 디아민이 첨가된 용액에 BPDA 0.693 mol을 같은 온도에서 첨가하여 24시간동안 교반하여 폴리이미드 전구체 조성물을 얻었다.

[0432] <실시예 7>

- [0433] 질소 기류가 흐르는 교반기 내에 유기용매 DEAc를 채운 후, 반응기의 온도를 25℃로 유지한 상태에서 상기 화합물 13의 디아민 0.844 mol을 같은 온도에서 첨가하여 용해시켰다. 상기 화합물 13의 디아민이 첨가된 용액에 BPDA 0.844 mol을 같은 온도에서 첨가하여 24시간동안 교반하여 폴리이미드 전구체 조성물을 얻었다.
- [0435] <실시에 8>
- [0436] 질소 기류가 흐르는 교반기 내에 유기용매 DEAc를 채운 후, 반응기의 온도를 25℃로 유지한 상태에서 상기 화합물 16의 디아민 0.880mol을 같은 온도에서 첨가하여 용해시켰다. 상기 화합물 16의 디아민이 첨가된 용액에 BPDA 0.880mol을 같은 온도에서 첨가하여 24시간동안 교반하여 폴리이미드 전구체 조성물을 얻었다.
- [0438] <실험예 1>
- [0439] 실시예 1 내지 8 및 비교예 1, 2에서 제조된 각각의 폴리이미드 전구체 용액을 유리기판 상에 스핀 코팅하였다. 폴리이미드 전구체 용액이 도포된 유리 기판을 오븐에 넣고 5℃/min의 속도로 가열하였으며, 80℃에서 30분, 300℃에서 30분을 유지하여 경화 공정을 진행하여 폴리이미드 필름을 제조하였다.
- [0440] 각각의 필름에 대한 물성을 측정하여 하기 표 1에 나타내었다.
- [0442] <투과도>
- [0443] 투과도는 JIS K 7105에 의거하여 투과율계(모델명 HR-100, Murakami Color Research Laboratory 제조)로 450nm 파장에 대한 투과율을 측정하였다.
- [0445] <굴절률 측정>
- [0446] 상기 제조된 폴리이미드 필름을 박리하여 프리즘커플러(SPA-3DR) 측정장비를 이용하여 532nm 파장에서 면방향 및 두께방향 굴절률을 측정하였다.
- [0448] <유리전이온도(Tg) 및 열팽창계수(CTE)>
- [0449] 필름을 5 x 20 mm 크기로 준비한 뒤 약세서리를 이용하여 시료를 로딩한다. 실제 측정되는 필름의 길이는 16mm로 동일하게 하였다. 필름을 당기는 힘을 0.02N으로 설정하고 100 내지 350℃ 온도 범위에서 5℃/min의 승온 속도로 1차 승온 공정을 진행한 후, 350 내지 100℃의 온도 범위에서 4℃/min의 냉각 속도로 냉각(cooling) 공정을 진행하여 열팽창 변화 양상을 TMA(TA사의 Q400)로 측정하였다.
- [0451] <열분해 온도(Td_{1%}) 측정>
- [0452] 열중량 분석 장치(TGA, TG-DTA2000)를 이용하여, 질소 중 승온 속도 10℃/분으로의 승온하면서 폴리이미드 필름의 초기 중량이 1% 감소했을 때의 온도를 측정하였다.

표 1

	모노머		투과도(%) 450nm	굴절률(532nm)		CTE (ppm/°C)	Td_1% (°C)
	디아민	무수물		면방향	두께방향		
비교예 1	TFMB	BPDA	80	1.6748	1.5077	29.09	545
비교예 2	BAPT	BPDA	73	1.7063	1.5211	13.14	551
실시예 1	화합물 1	BPDA	84	1.7482	1.5506	10.24	534
실시예 2	화합물 2	BPDA	82	1.7502	1.5486	9.38	529
실시예 3	화합물 5	BPDA	81	1.7675	1.5621	8.82	541
실시예 4	화합물 8	BPDA	83	1.7727	1.5662	8.49	548
실시예 5	화합물 10	BPDA	84	1.7534	1.5452	9.21	536
실시예 6	화합물 11	BPDA	82	1.7629	1.5543	8.26	537
실시예 7	화합물 13	BPDA	81	1.7760	1.5609	7.79	547
실시예 8	화합물 16	BPDA	79	1.7716	1.5582	8.20	543

[0454]

[0455] 표 1의 결과로부터, 본 발명에 따른 디아민을 포함하는 실시예 1 내지 8의 폴리이미드는 비교예 1 및 2에 비해 두께방향 및 면방향의 굴절률이 높게 나타나는 것을 알 수 있다.

[0456] 일반적으로 고투과 폴리이미드 필름의 경우 굴절률이 $n=1.65$ 이하 인데, 폴리이미드층으로 빛이 방출될 때, 상기 무기막을 포함하는 상부층의 굴절률($n=1.8$ 이상)과 폴리이미드층의 굴절률의 차이에 의해 방출 효율이 감소할 수 있다.

[0457] 본 발명에 따른 디아민을 포함하는 폴리이미드 필름은 내열성과 같은 물성특성을 최대한 유지시키면서, 면방향 및 두께방향 굴절률을 향상시킴으로써, 상부층과의 굴절률 차이를 줄여줌으로써 내부에서 소멸되는 빛의 양을 감소시킬 수 있어 플렉서블 디스플레이 소자에서 기관층으로의 빛 방출(bottom emission) 효율을 증대시킬 수 있다.

[0458] 또한, 본 발명의 폴리이미드 필름은 열팽창율이 $12\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 이하로 낮기 때문에, 온도변화에 의한 필름의 팽창 및 수축 현상이 최소화시킴으로써, 유리 기관과 박리되는 등의 공정상의 문제점을 최소화할 수 있다.

[0460] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시 양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.